UNIVERSITY OF TORONTO

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXXVI.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

ZWEITE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

SECHSZEHNTER BAND.

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1839.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

ASTOR LIBRARY
NEW-YORK

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

SECHS UND VIERZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT ZWEI UND ZWANZIGSTER.

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1839.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Inhalt

des Bandes XXXXVI der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Elfte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität; von Michael Faraday. 1

Von der Vertheilung. — 1) Die Vertheilung eine Wirkung angränzender Theilchen, S. 1. — 2) Absolute Ladung der Materie, S. 6. — 3) Elektrometer und Vertheilungs-Apparat, S. 11.

II. Ueber ein System von Versuchen, mit Hülfe dessen die Emissions- und Undulationstheorie auf entscheidende Proben gestellt werden können; von Arago. 28

III. Methode zur Untersuchung von Stahl, Stab- und Gufseisen; von Berzelius. 42

IV. Beiträge zur organischen Chemie; von C. Löwig und S. Weidmann. 45

I. Ueber das Anemonin, S. 45. — II. Ueber das Petersilienöl, S. 53. — III. Untersuchung mit dem Wasser der Blüthen von Spiraea Ulmaria, S. 57. — IV. Ueber die Einwirkung des Chloräthers auf Schwefelkalium, S. 84.

Digitized by Google

Seite

V. Ueber das Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs bei Analysen organischer Stoffe; von G. J. Mulder. . . . 92

VI. Ueber die Spannkraft einiger condensirten Gase; von R. Bunsen. 97

VII. Ueber einen neuen Magnetelektromotor; von Neeff. . . 104

VIII. Beobachtungen über elektrische Polarisation fester und flüssiger Leiter; von C. F. Schönbein. 109

IX. Ueber eine merkwürdige Eigenthümlichkeit der elektrischen Spannung; von C. Doppler. 128

X. Platinfeuerzeug mit neuem Ventil, nebst Anwendung des letzteren zu Gasometern, Eudiometern und anderen Apparaten; von W. Eisenlohr. 129

XI. Ueber die Ausdehnung des flüssigen Schwefels; von C. Despretz. 134

XII. Kann die plötzliche Abkühlung eines Theils einer metallischen Masse eine plötzliche Erwärmung anderer Theile derselben zur Folge haben? Von H. Schröder. 135

XIII. Ueber das Schilfglaserz; von J. F. L. Hausmann und F. Wöhler. 146

XIV. Bemerkungen über die krystallisirte Jodsäure; von C. Rammelsberg. 159

XV. Ueber Metalllegirungen, besonders über Legirungen von Kupfer und Zink; von Karsten. 160

XVI. Untersuchung eines gediegenen Eisens vom Ostufer des grofsen Fischflusses in Südafrika; von J. F. W. Herschel. 166

XVII. Ueber das schwefelsaure Schwefelchlorid; von H. Rose. 167

XVIII. Apparat zur Analyse organischer Substanzen; von H. Hefs. 179

XIX. Ueber eine auf Wiesen gebildete lederartige Substanz. Aus einem Schreiben von L. M. Kersten. 183

Nachschrift von C. G. Ehrenberg. 185

XX. Ueber das i. J. 1686 in Curland vom Himmel gefallene Meteorpapier; von C. G. Ehrenberg. 187

XXI. Sturm auf Isle de France. 188

Digitized by Google

Seite

XXII. Auffindung der Lagerstätte des Sonnensteins 1831 an der Selenga in Sibirien; von K. G. Fiedler. 189

XXIII. Einige Worte über das Jablonnoi-Chrebet; von Demselben. 192

Zweites Stück.

I. Ueber die gasförmigen Producte des Hohofens und ihre Benutzung als Brennmaterial; von R. Bunsen. 193

II. Ueber das Phänomen der Contraction bei der Bewegung flüssiger Körper durch enge Oeffnungen der Gefäfse; von H. Buff. 227

III. Ueber die Beobachtung von Netzhautbildern; von C. L. Gerling. 243

IV. Ueber die Richtungsstrahlen oder Richtungslinien beim Sehen; von K. W. Knochenhauer. 248

V. Ueber die erste Entstehung der Krystalle; von H. F. Link. 258

VI. Zusammensetzung des Analcims vom Magnetberge Blagodat im Ural. 264

VII. Ueber mehre neue Vorkommnisse des Selens; von C. Kersten. 265

VIII. Ueber den sogenannten Boulangerit; von J. F. L. Hausmann. 281

IX. Ueber die wahre Zusammensetzung des natürlichen oxalsauren Eisenoxyds oder des Humboldtits, verglichen mit der des künstlichen; von C. Rammelsberg. 283

X. Ueber die Identität des Thomsonits und Comptonits; von Demselben. 286

XI. Ueber die Zusammensetzung des Elaeoliths; von Th. Scheerer. 291

XII. Zerlegung einiger Varietäten des Diallags; von Regnault. 297

XIII. Chemische Untersuchung des Valencianits; von C. F. Plattner. 299

Digitized by Google

Seite

XIV. Ueber das Verhalten einiger Substanzen vor dem Löthrohr; von Demselben. 302

XV. Ueber ein neues Vorkommen des Vanadins; von A. Schrötter. 311

XVI. „Analytische Krystalle.“ 314

XVII. Ueber das Selenquecksilber von Mexico; von H. Rose. 315

XVIII. Untersuchungen über die Zusammensetzung der Harze; von H. Hefs. 319

XIX. Farbenwechsel des Jodsilbers. 326

XX. Ueber das Amyloid, eine neue Pflanzensubstanz; von Th. Vogel und M. J. Schleiden. 327

XXI. Ungleiche Erhitzung der Elektroden einer Voltaschen Batterie; von Gassiot. 330

XXII. Einige Bemerkungen über die von Berzelius, in Betreff der Passivität des Eisens, geäufserten Ansichten; von C. F. Schönbein. 331

XXIII. Ueber die Berechnung des specifischen Gewichts von Dämpfen. 336

XXIV. Ueber die Fortpflanzung der Wärme in Flüssigkeiten; von Despretz. 340

XXV. Ueber einen neuen Condensator der Elektricität; von Péclet. 343

XXVI. Ueber die Entwicklung der statischen Elektricität durch den Contact gut leitender Körper; von Demselben. . 346

XXVII. Notizen. 1) Optische Eigenschaften des Wasserdampfs, S. 349. — 2) Regenmenge auf Guadeloupe, S. 350. — 3) Abendrothstrahlen, S. 351. — 4) December-Sternschnuppen, S. 352.

Drittes Stück.

I. Ueber die Verbindungen des Ammoniaks mit der Kohlensäure; von H. Rose. 353

Digitized by Google

Seite

II. Ueber die Constitution der Zuckersäure; von H. Hefs. . 411
III. Ueber die Bewegung des Wassers in engen cylindrischen Röhren; von G. Hagen. 423
IV. Resultate der Mailänder dreijährigen magnetischen Beobachtungen und Einfluſs des Mondes auf die magnetischen Erscheinungen. Aus einem Briefe des Astronomen Kreil an Alexander von Humboldt. 443
V. Einige Thatsachen über die Reflexion der Schallwellen; von N. Savart. 458
VI. Ueber die Farben doppelter Flächen in Distanz; von Babinet. 472
VII. Ueber die Absorption in farbigen doppeltbrechenden Mitteln; von Demselben. 478
VIII. Ueber eine neue Art von Polarität in homogenem Lichte; von D. Brewster. 481
IX. Untersuchung über den Durchgang der Wärme aus einem starren Körper in einen andern; von Despretz. . . . 484
X. Ueber das elektrische Fluidum im Zustande der Ausbreitung im luftleeren Raum; von Masson. 487
XI. Ueber die Oxydation des Platins und die chemische Theorie der Volta'schen Säule; von A. De la Rive. 489
XII. Wasserzersetzung durch Thermo-Elektricität; von F. Watkins. 496
XIII. Wärme-Erregung durch Thermo-Elektricität; von Demselben. 497
XIV. Ueber die abwechselnd recht- und rückläufige Bewegung der periodischen August- und November-Meteore. . . . 499
XV. Bodentemperatur von Edinburgh. 509
XVI. Optische Erscheinung am Montblanc. 511
XVII. Schmelzung des Platins. 512

Viertes Stück.

Seite

I. Theorie der elektrischen Telegraphie, nebst Beschreibung eines neuen, auf die physiologischen Wirkungen der Elektricität begründeten Telegraphen; von P. O. C. Vorsselman de Heer. 513

II. Elfte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität, von Michael Faraday. (Schluſs.) 537

IV. Vertheilung in krummen Linien, S. 537. — V. Specifisches Vertheilungsvermögen, S. 554. — VI. Allgemeine Resultate rücksichtlich der Vertheilung, S. 575. — Nachtrag, S. 581.

III. Ueber die Wirkung elektrischer Entladungen auf die sie vermittelnden Metalle und Flüssigkeiten; von F. L. Henrici. 585

IV. Zur Theorie des Galvanismus mit Bezug auf die Bemerkungen des Hrn. Etatsrath Pfaff über meinen Versuch der abwechselnden Polarität einer galvanischen Kette mit mehren paarweise verbundenen Zwischenplatten; von G. F. Pohl. 595

V. Phosphorescenz des geglühten Schwerspaths; von Daguerre. 612

VI. Ueber die blaue Sonne; von Babinet. 617

VII. Ueber ein neues Heber-Barometer; von M. Meyerstein. 620

VIII. Ueber die Berechnung der Resultate eudiometrischer Analysen. 622

IX. Ueber das Verhalten einiger Silbersalze in Wasserstoffgas; von F. Wöhler. 629

X. Ueber die Schwärzung des salpetersauren Silberoxyds durch Licht; von Scanlan. 632

XI. Ueber Phosphorwasserstoff; von H. Rose. 633

Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff. 636

XII. Ueber die rothen Abänderungen des Gelbbleierzes; von G. Rose. 639

Digitized by Google

Seite

XIII. Der Eremit, ein neues Mineral 645

XIV. Lantan, ein neues Metall. 648

XV. Darstellung von reinem kohlensauren Kali und von Essigäther; von Th. Landmann. 650

XVI. Darstellung des gereinigten kohlensauren Kalis und der rohen Pottasche; von Mayer. 651

XVII. Elmsfeuer und Erd-Erschütterungen in Franken; von E. v. Zibra. 655

XVIII. Elmsfeuer auf den Orkney-Inseln. 659

XIX. Sechs Nebensonnen und vier Lichtringe, beobachtet zu Wetzlar am 24. Jan. 1838 von J. W. Lambert. . . . 660

XX. Nordlicht, gesehen zu Eutin von J. Gerhardt. . . . 662

XXI. Ueber den täglichen Gang der Temperatur zu Mühlhausen in Thüringen; von N. Graeger. 664

XXII. Warme Höhle bei Montpellier. 673

XXIII. Notiz in Betreff der thermischen Wirkung elektrischer Ströme. 674

Digitized by Google

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. Berzelius, Fig. 1, S. 42; Fig. 2, S. 43. — Eisenlohr, Fig. 3, 4 und 5, S. 129; Fig. 6 und 7, S. 133. — Hausmann, Fig. 8, 9 und 10, S. 149 und 150. — Lambert, Fig. 11, S. 660.

Taf. II. Hefs, Fig. 1 bis 14, S. 179 und 180.

Taf. III. Link, Fig. 1 bis 8, S. 259 bis 262.

Taf. IV. Hagen, Fig. 1, S. 424; Fig. 2, S. 426. — Knochenhauer, Fig. 3, S. 248; Fig. 4, S. 251; Fig. 5, S. 254; Fig. 6, S. 255; Fig. 7, S. 258. — Henrici, Fig. 8 und 9, S. 585; Fig. 10 und 11, S. 590; Fig. 12, S. 586.

Taf. V. Vorsselman de Heer, Fig. 1 und 2, S. 531 und 533. — Dana, Fig. 5, 6 und 7 (*a* und *b*), S. 650.

Berichtigungen.

S. 158 Z. 4, st. Ag l. 5Ag

S. 196 Z. 2 von unten mufs die Formel heifsen: $\frac{1}{4}x+2y+\frac{1}{4}z=d$. Auch ist zu bemerken, dafs, in dem Aufsatz von R. Bunsen, durch einen Rechnungsfehler der Gehalt an Kohlenoxydgas durchgehends um ein Geringes zu niedrig angegeben ist, was indefs auf das Endresultat keinen Einflufs hat.

S. 379 Z. 3, st. Scalan l. Scanlan

Digitized by Google

1839. ANNALEN No. 1.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXXVI.

I. *Elfte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität;*

von Hrn. Michael Faraday.

(Aus den *Phil. Transact. f.* 1838, *pt. I*, vom Hrn. Verfasser mitgetheilt. — Die Nachweisungen zu den zehn früheren Abhandlungen findet man in den beiden Registern Bd. XXX und Bd. XXXXII.)

§. 18. Ueber Vertheilung (*Induction*).

1. Die Vertheilung, eine Wirkung angränzender Theilchen.

1161. Die Elektricitätslehre ist gegenwärtig in demjenigen Zustand, in welchem jeder ihrer Theile eine Experimental-Untersuchung verlangt, nicht blofs um neue Erscheinungen zu entdecken, sondern um, was weit wichtiger ist, die Mittel zur Hervorrufung der schon bekannten zu vervollkommnen, und demgemäfs die ersten Wirkungsprincipien der aufserordentlichsten und allgemeinsten Naturkraft genauer zu bestimmen. Denjenigen Physikern, die der Untersuchung mit Eifer, aber auch mit Vorsicht obliegen, das Experiment mit der Analogie verknüpfen, ihren vorgefafsten Meinungen mifstrauen, mehr auf eine Thatsache als auf eine Theorie geben, nicht übereilt verallgemeinern, und, vor Allem, bei jedem Schritt ihre Ansichten durch Ueberlegung und durch Versuche wiederum zu prüfen bereit sind, — solchen Physikern kann kein Zweig der Naturlehre ein schöneres und ergiebigeres Feld zur Entdeckung darbieten, als dieser. Dieſs sehen wir zum Ueberfluſs an den Fortschritten, welche die Elektricitätslehre in den letzten dreifsig Jahren gemacht hat. Chemie und Magnetologie haben

Digitized by Google

nach einander ihren überwältigenden Einfluſs anerkannt, und wahrscheinlich wird zuletzt eine jede aus den Kräften unorganischer Stoffe entspringende Erscheinung, ja vielleicht die Mehrzahl der mit dem Thier- und Pflanzenleben verknüpften, sich ihr untergeordnet erweisen.

1162. Unter den mancherlei Wirkungen, die man herkömmlich bei der Elektricität unterschieden hat, ist, glaube ich, keine, welche an Wichtigkeit über, oder auch nur neben die sogenannte *Vertheilung* (*Induction*) zu setzen wäre. Sie ist vom allgemeinsten Einfluſs bei den elektrischen Erscheinungen, scheint mit jeder derselben verknüpft zu seyn, und hat in Wirklichkeit den Charakter eines ersten, wesentlichen und fundamentalen Princips. Die Kenntniſs derselben ist so wichtig, daſs wir, glaube ich, ohne ein gründliches Verständniſs ihres Wesens, nicht weiter in die Untersuchung der Elektricitätsgesetze vordringen können. Wie dürften wir sonst auch hoffen, die Harmonie und selbst die Einheit des Vorgangs zu verstehen, welcher unzweifelhaft in der Elektricitätserregung durch Reibung, chemischen Proceſs, Hitze, magnetischen Einfluſs, Verdampfung und selbst durch lebende Wesen vorhanden ist?

1163. Im langen Laufe meiner Experimental-Untersuchungen hat sich mir als allgemeines Resultat stets die Nothwendigkeit aufgedrängt, zwei Kräfte (Elektricitäten) oder zwei Formen (oder Richtungen) Einer Kraft anzunehmen (516. 517), die zu trennen weder bei den Phänomen der statischen Elektricität noch bei dem der strömenden möglich sey. Zugleich ist es mir immer unmöglich erschienen, daſs irgend eine Substanz unter den bisher bekannten Umständen mit der einen oder der andern dieser Elektricitäten absolut geladen werden könne, und dieſs hat mich wünschen lassen, über die Beziehungsweise der elektrischen Kräfte zu den Körpertheilchen, besonders bei Vertheilungen, auf denen fast alle

übrigen Wirkungen zu beruhen scheinen, eine klarere Ansicht, als mir bisher bekannt, zu erlangen.

1164. Als ich die allgemeine Thatsache entdeckte, dafs Elektrolyte, die im flüssigen Zustande leicht zersetzt werden, demselben im starren Zustande vollkommen widerstehen (380. 394. 402), glaubte ich einen Weg zur Einsicht in die Vertheilung und zur möglichen Unterordnung vieler verschiedenartiger Erscheinungen unter Ein Gesetz aufgefunden zu haben. Gesetzt es sey Wasser der Elektrolyt. Belegt man eine Eisplatte auf beiden Seiten mit Platinblech, und verbindet diese Belege mit einer fortwährenden Quelle der beiden Elektricitäten, so wird das Eis gleich einer Leidner Flasche geladen. Es ist eine gewöhnliche Vertheilung, aber kein Strom geht über. Wird das Eis geschmolzen, so nimmt die Vertheilung bis zu einem gewissen Grade ab, weil nun ein Strom übergehen kann; allein sein Uebergang ist abhängig von einer *besonderen*, mit der Fortführung der Bestandtheile des Elektrolyten in zwei entgegengesetzten Richtungen übereinstimmenden, *Anordnung der Theilchen*, und der Grad der Entladung ist der Menge der ausgeschiedenen Bestandtheile genau proportional (377. 783). Ob die Ladung der metallenen Belegung durch eine kräftige Elektrisirmaschine, eine starke und grofse Volta'sche Batterie oder ein einziges Plattenpaar bewirkt worden, macht keinen Unterschied im Wesen des Vorgangs, sondern nur im Grade desselben (360). In jedem Fall erfolgt eine gewöhnliche Vertheilung, wenn der Elektrolyt starr ist, und, sobald nicht andere Wirkungen störend eintreten, eine chemische Zersetzung, wenn er flüssig ist. Gewifs ist es von grofser Wichtigkeit Vorgänge in ihren Extremen zu vergleichen, um uns zu befähigen, das Wesen einer Wirkung im Zustande der Schwäche zu begreifen, die uns vielleicht nur bei gröfserer Stärke hinlänglich klar ist. Da also in dem Elektrolyten *Vertheilung* der *erste Schritt*, und *Zersetzung* der *zweite* zu

seyn scheint (wobei die Trennung dieser Schritte durch Hervorrufung des starren oder flüssigen Zustandes in unserer Hand liegt); da die Vertheilung von gleicher Art ist mit der durch Luft, Glas, Wachs oder eine andere Substanz durch eins der gewöhnlichen Mittel bewirkten; und da der ganze Effect in dem Elektrolyten eine Wirkung der in einen eigenthümlichen oder polarisirten Zustand versetzten Theilchen zu seyn scheint, so bin ich zu der Vermuthung geführt worden, dafs die gewöhnliche Vertheilung selbst allemal eine Wirkung *angränzender* (*contiguous*) Theilchen sey, und dafs eine elektrische Wirkung in die Ferne (d. h. die gewöhnliche vertheilende Wirkung) niemals anders als durch vermittelnden Einfluſs einer dazwischen liegenden Substanz zu Stande komme.

1165. Meine Achtung vor Aepinus, Cavendish, Poisson und anderen ausgezeichneten Männern, deren Theorien sämmtlich, wie ich glaube, die Vertheilung als eine Wirkung in die Ferne und in geraden Linien betrachten, hat mich lange von der eben aufgestellten Ansicht abgehalten; und obwohl ich lange nach einer Gelegenheit zum Erweise dieser Ansicht suchte, bin und wieder auch direct auf diesen Punkt abzielende Versuche anstellte, z. B. starre und flüssige Leiter, während sie unter Vertheilung standen, im polarisirten Lichte untersuchte (951. 955), so hat mich doch erst seit kurzen die grofse Allgemeinheit des Gegenstandes vermocht, meine Versuche weiter auszudehnen und meine Ansichten zu veröffentlichen. Gegenwärtig glaube ich, dafs die gewöhnliche Vertheilung, statt eine Wirknng der Theilchen oder Massen in die Ferne zu seyn, allemal eine Wirkung angränzender Theilchen ist und aus einer Art von Polarität besteht. Wenn diese Ansicht die richtige ist, so mufs die Feststellung derselben auf den weiteren Fortgang unserer Erforschung des Wesens der elektrischen Kräfte vom gröfsten Einfluſs seyn. Die Verknü-

pfung der elektrischen Vertheilung mit chemischer Zersetzung, so wie der Erregung des Voltaismus mit chemischer Action, die Fortführung der Elemente in einem Elektrolyten, die erste Ursache aller Elektricitätserregung, das Wesen und die Verwandtschaft von Leitung und Isolation, von directer und lateraler oder transversaler Wirkung, welche Elektricität und Magnetismus constituirt, so wie viele andere für jetzt mehr oder weniger unbegreifliche Dinge würden alle von ihr afficirt werden, und vielleicht durch ihre Unterordnung unter ein allgemeines Gesetz ihre volle Erklärung finden.

1166. Ich suchte nach einer unzweideutigen Probe meiner Ansicht, nicht blofs in der Uebereinstimmung bekannter Thatsachen mit ihr, sondern in den aus ihr, wäre sie richtig, hervorgehenden Folgerungen, besonders in denen, die mit der Theorie einer Wirkung in die Ferne nicht vereinbar seyen. Eine solche Folgerung schien mir die Richtung der Vertheilung darzubieten. Wäre sie nur in geraden Linien zu bewerkstelligen, so würde diefs, obwohl vielleicht nicht entscheidend, gegen meine Ansicht sprechen; geschähe sie aber auch in krummen Linien, so wäre diefs eine natürliche Folge der Wirkung angränzender Theilchen, und, wie ich glaube, ganz unverträglich mit der, von den bestehenden Theorien angenommenen Wirkung in die Ferne, welche nach allen uns bekannten Thatsachen und Analogien immer in geraden Linien ausgeübt wird.

1167. Wenn ferner die Vertheilung und auch der erste Schritt bei der Elektrolysirung (1164. 949) eine Wirkung angränzender Theilchen ist, so scheint die Erwartung begründet, dafs zwischen ihr und den verschiedenartigen Substanzen, in denen sie ausgeübt wird, eine besondere Beziehung oder Etwas einer für verschiedene Körper specifischen elektrischen Vertheilung Aehnliches vorhanden sey, und wenn das der Fall wäre, würde die Abhängigkeit der Vertheilung von den Körpertheilchen

Digitized by Google

unzweideutig erwiesen seyn. Obwohl dieſs in Poisson's und Anderer Theorien niemals angenommen worden ist, so wurde ich doch bald zu Zweifeln an der hergebrachten Meinung veranlaſst, und daher verwandte ich groſse Mühe, diesen Gegenstand einer gründlichen Experimental-Untersuchung zu unterwerfen.

1168. Eine andere, mir immer vorschwebende Frage war die: Ob die Elektricität wirklich und für sich als eine oder zwei Flüssigkeiten existire, oder ob sie nur eine Kraft sey, wie wir dieſs von der Gravitation annehmen. Wäre dieſs, wie auch immer, entschieden, so würde es ein ungeheurer Fortschritt unserer Kenntniſs seyn; ich habe mich daher immer nach Versuchen umgesehen, welche diese groſse Frage irgendwie aufzuklären vermöchten. Das gänzliche Fehlschlagen aller meiner Bemühungen, durch unabhängige Ladung einer Substanz entweder mit positiver oder negativer Kraft (*power*, Elektricität) die Existenz der Elektricität, getrennt von der Materie, darzuthun, was für eine Substanz ich auch dazu wählte, oder was für Mittel zur Erregung oder *Entwicklung* der Elektricität ich anwandte; — das war es, was mich zuerst bewog, die Vertheilung zu betrachten als eine Wirkung der Körpertheilchen, von denen jedes *beide* Kräfte (Elektricitäten) zu genau gleichem Betrage entwickelt enthalten. Wegen dieses und anderer Umstände habe ich die Bemerkungen über absolute Ladung vorangestellt, um zu beweisen, was ich noch zu Gunsten meiner Ansicht hinzufügen will, daſs die elektrische Vertheilung eine Wirkung angränzender (*contiguous*, benachbarter, sich berührender) Theilchen des isolirenden oder *di-elektrischen* Mediums.

II. Ueber die absolute Ladung der Materie.

1169. Kann eine Substanz, eine leitende oder nicht leitende, auch nur im schwächsten Grade mit einer der elektrischen Kräfte, ganz ohne die andere, entweder im

Digitized by Google

freien (*sensible*) oder im gebundenen (*latente*) Zustande, geladen werden?

1170. Coulomb's schöne Versuche über die Gleichheit in der Wirkung der *Leiter* jeglicher Art und das Verbleiben *aller* Elektricität blofs auf deren Oberfläche [1]) sind, richtig betrachtet, schon hinreichend, zu beweisen, dafs *Leiter nicht im Innern* (*bodily*) *geladen werden können.* Auch hat man bis jetzt keine Mittel entdeckt, einem Leiter Elektricität so mitzutheilen, dafs die Theilchen desselben nur mit der einen Elektricität und nicht gleichzeitig auch mit der andern zu genau gleichem Betrage verknüpft (*relate*) wären.

1171. In Bezug auf die Isolatoren (*electrics*) oder Nichtleiter scheint die Folgerung anfangs nicht so klar. Sie lassen sich leicht durch und durch (*bodily*) elektrisiren, entweder durch Mittheilung (1247) oder durch Erregung; allein wenn man einen solchen Fall näher untersucht, ergiebt er sich als einen Fall von Vertheilung und nicht von absoluter Ladung. So können bei einem von Leitern eingeschlossenen Glase einzelne Theile, die nicht den Leiter berühren, in den erregten Zustand (*excited state*) versetzt werden; allein immer zeigt sich, dafs ein Theil der Innenfläche des Leiters im entgegengesetzten und äquivalenten Zustand befindlich ist, auch ein anderer Theil des Glases selbst sich im entgegengesetzten Zustand befindet, so dafs es also eine *inductive* und keine *absolute* Leitung erhalten hat.

1172. Wohl gereinigtes Terpenthinöl, welches, wie ich gefunden, ein für die meisten Zwecke vortrefflicher flüssiger Isolator ist, wurde in ein Metallgefäfs gebracht, und, nach der Isolirung, geladen, zuweilen durch Contact des Metalls mit der Elektrisirmaschine, zuweilen durch Eintauchung eines Drahts in das Oel. Wie aber auch die Mittheilung geschah, niemals ward Elektricität der Einen Art von dieser Vorrichtung zurückgehalten,

1) *Mémoires de l'acad.* 1786, *pp.* 67, 69, 72; 1787, *p.* 452.

Digitized by Google

ausgenommen an der Aufsenfläche des Metalls, wo sie nur vermöge einer vertheilenden Wirkung durch die umgebende Luft vorhanden war. Wurde das Terpenthinöl in Glasgefäfse eingeschlossen, so schien es anfangs, als nehme es eine absolute Ladung von Elektricität an; allein bald erwies sich dieselbe als eine gemeine Vertheilung durch die Flüssigkeit, das Glas und die umgebende Luft.

1173. Mit Luft habe ich diese Versuche in grofsem Maafsstabe angestellt. Aus leichten Holzrähmen liefs ich einen Würfel von 12 Fufs in Seite zusammensetzen, denselben der Länge und der Quere nach mit Kupferdrähten überziehen, so dafs die Seiten ein grofses Netzwerk darstellten, darauf dicht auf den Drähten mit Papier bekleben, und nun noch in jeder Richtung mit Streifen von Zinnfolie belegen, so dafs das Ganze in guter metallischer Communication stand und überall ein freier Leiter war. Diese Kammer stellte ich im Hörsaale der Royal Institution isolirt auf, und steckte durch eine ihrer Seiten eine Glasröhre von etwa sechs Fufs Länge hinein, so dafs sich vier Fufs von ihr inwendig, und zwei Fufs auswendig befanden. Durch diese Röhre führte ein Draht von der grofsen Elektrisirmaschine (290) zu der Luft in der Kammer. Mittelst Drehung der Maschine mufste die Luft in das versetzt werden, was man einen höchst elektrischen Zustand nennt (da er in der That gleich ist mit dem der Luft eines Zimmers, worin eine kräftige Maschine in Thätigkeit gebracht worden), und zugleich ward die Aufsenseite des isolirten Würfels überall stark geladen. Als ich indefs die Kammer mit dem in einer früheren Abhandlung (292) beschriebenen vollkommenen Entladungs-Apparat in Verbindung setzte, und die Luft in derselben durch die Maschine auf den höchsten Grad von Ladung zu bringen suchte, darauf die Verbindung mit der Maschine rasch aufhob und sogleich oder unmittelbar hernach den Würfel isolirte, hatte die Luft innerhalb des-

selben nicht das geringste Vermögen, ihm eine fernere Ladung mitzutheilen. Wenn ein Theil der Luft elektrisirt war, wie es mit Glas oder anderen Isolatoren der Fall seyn kann (1171), so war es begleitet von einer entgegengesetzten Action *in* dem Würfel, indem der ganze Effect nur ein Fall von Vertheilung war. Jeder Versuch, die Luft in Masse (*bodily*) und unabhängig von der letzten Portion irgend einer der Elektricitäten zu laden, schlug fehl.

1174. Ich brachte ein empfindliches Goldblatt-Elektrometer in den Würfel und lud diesen von *aufserhalb* mehre Male sehr stark; allein weder während noch nach der Ladung zeigte das Elektrometer, oder die innere Luft die geringste Spur von absoluter Ladung oder von einer Vertheilungs-Ladung, bei der eine Art der Elektricität irgend ein quantitatives Uebergewicht über die andere gehabt hätte. Ich begab mich in den Würfel und verweilte in demselben mit brennenden Kerzen, Elektrometern und allen sonstigen Prüfmitteln auf elektrische Zustände, konnte aber nicht die geringste Einwirkung auf dieselben, noch irgend eine besondere Anzeige an denselben wahrnehmen, obwohl während der ganzen Zeit die Aufsenseite des Würfels stark geladen war, grofse Funken und Feuerbüschel aus jedem Theil derselben hervorschossen. Der Schluſs, zu dem ich gelangte, war: dafs bisher weder Nichtleitern noch Leitern eine absolute und unabhängige Ladung von blofs Einer Elektricität mitgetheilt worden, und dafs, allem Anscheine nach, solch ein Zustand der Materie unmöglich sey.

1175. Unter der Voraussetzung des Daseyns einer oder zweier elektrischer Flüssigkeiten giebt es eine andere Ansicht des Gegenstandes. Es könnte unmöglich seyn, die eine Flüssigkeit (*or state*) im freien Zustande (*in a free condition*) zu haben, ohne dafs sie durch Vertheilung die andere erzeugte, und doch könnte es möglicherweise Fälle geben, wo eine isolirte Portion von

Digitized by Google

Materie in dem einen Zustand (*in one condition*), obwohl ungeladen, durch eine Veränderung des Zustands (*state*) die eine oder die andere Elektricität entwickelte; und obgleich eine so entwickelte Elektricität vielleicht sogleich den entgegengesetzten Zustand (*state*) in ihrer Nachbarschaft inducirte, so würde doch die bloſse Entwicklung der einen Elektricität ohne die andere im *ersten Augenblick* eine sehr wichtige Thatsache seyn für die Theorie, welche eine oder mehre Flüssigkeiten voraussetzt. So weit ich diese Theorie verstehe, giebt sie nicht den geringsten Grund an, warum nicht solch ein Effect stattfinden könne.

1176. Allein bei Nachsuchung eines solchen Falls habe ich keinen finden können. Die Entwicklung durch Reibung giebt, wie bekannt, beide Kräfte in gleichem Verhältniſs. Eben so verhält es sich mit der Entwicklung durch chemische Action, ungeachtet der groſsen Verschiedenartigkeit der anzuwendenden Körper und der ungeheuren Quantität von Elektricität, die auf diese Weise entwickelt werden kann (376. 861. 888). Die mehr versprechenden Fälle von Veränderungen des Aggregatzustandes durch Verdampfung, Schmelzung oder die umgekehrten Processe geben dennoch beide Formen der Kraft (beide Elektricitäten) in gleichem Verhältniſs. Von dem Spalten des Glimmers und anderer Mineralien, dem Zerbrechen des Schwefels etc., gilt dasselbe.

1177. So weit die Erfahrung reicht, scheint es also unmöglich, die eine der elektrischen Kräfte ohne die andere zu gleichem Betrage zu entwickeln oder zu vernichten. Eben so ist es experimentell unmöglich eine Substanz mit einer dieser Kräfte ohne die andere zu laden. Eine *Ladung* führt immer eine *Vertheilung* mit sich; denn niemals kann sie ohne diese bewerkstelligt werden. Es giebt keine *absolute* Ladung der Materie mit Einer Flüssigkeit, keine Gebundenheit (*latency*) einer einzelnen Elektricität. Dieſs Resultat, obgleich negativ, ist auſserordentlich wichtig, indem es vermuthlich die Folge

einer natürlichen Unmöglichkeit ist, die nur klar werden wird, wenn wir die wahre Beschaffenheit und Theorie der elektrischen Kraft verstehen.

1178. Die vorstehenden Betrachtungen führen schon zu folgenden Schlüssen: Körper können nicht absolut, sondern nur relativ geladen werden, und nach einem Princip, welches gleich ist mit dem der Vertheilung. Jede *Ladung* wird unterstützt durch Vertheilung. Alle *Intensitäts*-Erscheinungen schliefsen das Princip der Vertheilung ein. Jede *Erregung* ist abhängig von oder direct verknüpft mit Vertheilung. Alle *Ströme* involviren zuvor Intensität, und deshalb zuvor Vertheilung. *Vertheilung* scheint die wesentliche Function sowohl bei der ersten Entwicklung als bei den nachherigen Erscheinungen der Elektricität zu seyn [1]).

III. Elektrometer und Vertheilungs-Apparat.

1179. Die weiteren Betrachtungen der vorstehenden Thatsachen einstweilen bei Seite lassend, bis sie mit andern direct auf die grofse Frage von der Natur der Vertheilung bezüglichen Resultaten verglichen werden können, will ich nun den von mir angewandten Apparat beschreiben, und, nach Verhältnifs der Wichtigkeit der Principien, welche festgestellt werden sollen, so klar, dafs kein Zweifel an den nachherigen Resultaten übrig bleibe.

1180. *Elektrometer.* Das von mir angewandte Mefswerkzeug war die Torsionswaage von Coulomb, im Ganzen nach seinen Vorschriften erbaut [2]), jedoch mit einigen Abänderungen und Zusätzen, die ich kurz beschreiben werde. Der untere Theil war ein Glascylinder, acht Zoll hoch und acht Zoll im Durchmesser. Die Röhre für den Torsionsfaden war siebzehn Zoll lang.

1) Nach allem diesen könnte man vielleicht fragen: Was denn Vertheilung (*Induction*) eigentlich sey? *P.*

2) *Mémoires de l'academie* 1785, *p.* 570.

Digitized by Google

Der Torsionsfaden war nicht von Metall, sondern von Glas, nach der vortrefflichen Angabe des Dr. Ritchie [1]). Er war zwanzig Zoll lang, und von solcher Zartheit, dafs er mit dem Schellackhebel und der daran sitzenden Kugel ungefähr zehn Schwingungen in einer Minute machte. Er erträgt eine Torsion von vier ganzen Umdrehungen oder 1440°, und dennoch kehrt er, losgelassen, genau in seine frühere Lage zurück. Wahrscheinlich würde er ohne Nachtheil eine noch gröfsere Torsion ertragen. Die abgestofsene Kugel war von vergoldetem Mark und 0,3 Zoll im Durchmesser. Der horizontale Hebel bestand, nach Coulomb's Angabe, aus Schellack; der die Kugel tragende Arm war 2,4 Zoll lang, der andere nur 1,2 Zoll, und an diesem safs die ebenfalls von Coulomb beschriebene Windfahne, welche, wie ich fand, dem Zweck der raschen Vernichtung der Oscillationen bewundernswürdig entspricht. Damit die vertheilende Wirkung in dem Elektrometer für alle Lagen der abgestofsenen Kugel und für alle Zustände des Apparats gleichförmig sey, waren zwei, etwa einen Zoll breite Streifen Zinnfolie rund herum an die Innenfläche des Glascylinders geklebt, etwa 0,4 Zoll von einander, und in solcher Höhe, dafs der Zwischenraum im Niveau mit dem Hebel und der Kugel lag. Diese Streifen wurden mit einander und mit der Erde verbunden, und übten daher, als vollkommene Leiter, immer einen gleichmäfsigen Einfluſs auf die elektrisirte Kugel aus, was die Glasfläche, wegen der Unregelmäfsigkeit ihres Zustandes zu verschiedenen Zeiten, wie ich gefunden, nicht thut. Um die Luft in dem Elektrometer auf einen beständigen Grad von Trockenheit zu erhalten, war eine Glasschale mit einer Schicht geschmolzenen Kali's auf den Boden des Cylinders gestellt, und, um deren vertheilende Wirkung überall gleichförmig zu machen, mit einer Scheibe feinen Drahtnetzes bedeckt.

1) *Philosoph. Transact.* 1830.

1181. Die bewegliche, zur Aufnahme und Messung der Elektricität dienende Kugel, welche ich *Tragekugel* (*repelling or carrier ball*) nennen will, bestand aus weichem Erlenholz, gut und glatt vergoldet. Sie war an einem dünnen Schellackstiel befestigt, und, nach Coulomb's Methode, durch ein Loch in das Elektrometer eingeführt. An seinem oberen Ende war der Stiel befestigt in einem von drei kurzen Füfsen getragenen Klotz, und auf der Oberfläche des Glasdeckels darüber war eine Bleiplatte mit Klappen darin, so dafs die Tragekugel, wenn sie in ihre rechte Lage gebracht war, und zugleich mit dem Klotz gegen diese Klappen stand, leicht fortgenommen und ohne Zeitverlust sehr genau wieder an ihren Ort gestellt werden konnte.

1182. Rücksichtlich dieser Kugeln sind durchaus einige Vorsichtsmafsregeln nothwendig. Aus Mark allein verfertigt, sind sie sehr schlecht; denn, sehr trocken, ist diese Substanz ein so unvollkommener Leiter, dafs sie nie eine freie Ladung empfängt oder giebt, und auch, nach Berührung mit einem geladenen Conductor, in einem ungewissen Zustand seyn kann. Ferner ist es schwierig, Mark so glatt abzudrehen, dafs die Kugel, selbst nach Vergoldung, von allen Unregelmäfsigkeiten der Gestalt hinreichend frei sey, und demgemäfs eine Ladung ungeschwächt eine bedeutende Zeit lang festhalte. Daher müssen die Kugeln, nach ihrer Vergoldung, geprüft werden, ob sie, elektrisirt, eine Ladung eine bedeutende Zeit lang mit sehr geringer Schwächung behalten, und sie dennoch durch Berührung mit einem nicht isolirten Conductor augenblicks und vollkommen verlieren. Widrigenfalls sind sie zu verwerfen.

1183. Es ist vielleicht unnöthig, mehr von der Graduirung des Instruments zu sagen, als zur Erklärung der Beobachtungsweise erforderlich ist. Auf einem Ring von Papier, der so an die Aufsenseite des Glascylinders geklebt war, dafs er den Zwischenraum der inneren

Zinnfolie bedeckte, waren vier Punkte unter Winkeln von 90° bezeichnet. Vier andere, diesen Punkten entsprechende Punkte waren auf dem oberen Ring der inneren Zinnfolie angegeben. Durch diese und durch Stellschrauben, auf welchen das ganze Instrument stand, konnte der gläserne Torsionsfaden genau in die Mitte des Instruments und seiner Gradtheilung gebracht werden. Von einem jener vier Punkte ab war auf der Aufsenseite des Cylinders eine Theilung von 90 Grad aufgetragen, und eine entsprechende Theilung auch auf den oberen Zinnfoliestreifen an der gegenüberstehenden inneren Seite des Cylinders; da auf der Oberfläche der abzustofsenden Kugel, an dem der Seite des Elektrometers nächst liegenden Punkt, ein Tüpfelchen gemacht worden, so konnte man, durch Beobachtung der Linie, welche dieses Tüpfelchen mit den Linien der beiden eben genannten Theilungen machte, die Lage dieser Kugel leicht und genau ermitteln. Das obere Ende des Glasfadens war, wie in Coulomb's Elektrometer, an einem Zeiger befestigt, der, zum Ablesen der Torsionsgrade, mit einem getheilten Kreis versehen war.

1184. Nach Nivellirung des Instruments und Ajustirung des Glasfadens wurde die *Tragekugel* so regulirt (1181), dafs der Mittelpunkt derselben dem Nullpunkt der unteren oder äufseren Theilung des Instruments entsprach, und mit der *abzustofsenden* Kugel an dem hängenden Torsionshebel in gleicher Höhe und in gleichem Abstande von dem Mittelpunkt lag. Dann wurde der Torsionszeiger so weit gedreht, bis die letztere Kugel genau auf 30° stand, und endlich der zu diesem Zeiger gehörende getheilte Kreis verschoben, bis der Zeiger auf dessen Nullpunkt einspielte. Diese Einrichtung ward getroffen, weil sie das experimentelle Resultat am directesten angab und am wenigsten Irrungen veranlafst. Der Winkelabstand von 30° zwischen den Kugeln wurde bei jedem Versuch angewandt, und die ganze

Torsion auf ein Mal an dem getheilten Kreise abgelesen. Unter diesen Umständen hatten die Kugeln nicht nur bei jeder Messung gleichen Abstand von einander, sondern auch gleiche Lage in Bezug auf jeden Theil des Instruments, so dafs alle Unregelmäfsigkeiten, entspringend aus geringen Verschiedenheiten in der Form und Wirkung des Instruments und der umgebenden Körper, vermieden wurden. Die einzige Störung, welche noch hätte eintreten können, wäre eine Ablenkung des Torsionsfadens von der Senkrechtheit gewesen, eine gröfsere oder geringere, je nach der Abstofsungskraft der Kugeln; allein diese Ablenkung war so schwach, dafs sie in der Symmetrie der Anordnung innerhalb des Instruments keine Störung, und deshalb in dem Betrage der von der obigen Theilung angezeigten Torsion keinen Fehler veranlassen konnte.

1185. Wiewohl der constante Winkelabstand von 30° zwischen den Mittelpunkten der Kugeln für alle Zwecke als hinreichend genau befunden wurde, so konnte man doch das Instrument ohne Weiteres durch Verringerung dieses Abstandes noch bedeutend empfindlicher machen, und die bei verschiedenen Abständen erlangten Resultate sehr leicht vergleichen, entweder durch den Versuch, oder, da sie in umgekehrtem Verhältnifs des Quadrats der Abstände stehen, durch Rechnung.

1186. Coulomb's Torsions-Elektrometer erfordert Erfahrung, um verstanden zu seyn; allein ich halte es für ein sehr schätzbares Instrument in der Hand Derjenigen, die sich Mühe geben, die zu seinem Gebrauch erforderlichen Vorsichtsmafsregeln durch Uebung zu erlernen. Sein isolirender Zustand verändert sich nach Umständen, und mufs vor den Versuchen geprüft werden. Bei gewöhnlicher und guter Beschaffenheit des Instruments gebrauchten die Kugeln, wenn sie so elektrisirt waren, dafs sie, bei 30° Normal-Abstand, eine repulsive Torsionskraft von 400° aufwogen, vier Stunden,

Digitized by Google

um, bei gleichem Abstand, auf die Kraft von 50° herabzusinken. Im Durchschnitt betrug der Verlust in der Minute 2°,7 von 400° bis 300°, 1°,7 von 300° bis 200°, 1°,3 von 200° bis 100°, und 0°,87 von 100° bis 50°. Da sich mit dem Instrument eine vollständige Messung in weit weniger als einer Minute machen läfst, so ist der Verlust in dieser Zeit nur klein und leicht in Rechnung zu nehmen.

1187. *Der Vertheilungs-Apparat.* — Da ich beabsichtigte die vertheilende Wirkung genau zu untersuchen, wenn sie durch verschiedene Mittel hin stattfand, so war nothwendig, diese Mittel dazu unter genau gleichen Umständen und in solchen Mengen anzuwenden, dafs jede dabei eintretende Variation eliminirt wurde. Die Erfordernisse des zu construirenden Apparats waren also: dafs die vertheilenden Oberflächen der Leiter in Form, Zustand und gegenseitiger Entfernung constant seyen, und dafs die starren, flüssigen und gasigen Substanzen leicht und sicher zwischen diese Flächen gebracht und daselbst beliebig lang erhalten werden können.

1188. Der angewandte Apparat bestand in der Hauptsache aus zwei Metallkugeln von ungleichem Durchmesser, die kleinere concentrisch in der gröfseren befindlich; durch den Zwischenraum hin sollte die Vertheilung geschehen. Fig. 6 Taf. II [1]) zeigt den Apparat in halber Gröfse; *a*, *a* sind die beiden Hälften einer Messingkugel, luftdicht verbunden bei *b*, wie Magdeburger Halbkugeln, und inwendig vollkommen eben und glatt, so dafs keine Unregelmäfsigkeit vorhanden war; durch das Verbindungsstück *c* ist der Apparat an einen guten Hahn *d* geschraubt, der wiederum entweder mit einem metallenen Fufs *e* oder mit einer Luftpumpe verbunden ist. Die Oeffnung *b* in der Halbkugel ist sehr klein; *g* ist eine messingene Dille an der oberen Halbkugel, durch welchen der Schellack-Träger der inneren Kugel und de-

1) Des vorigen Bandes! *P.*

deren Stiel geleitet ist; *h* ist die innere Kugel, auch von Messing; sie ist an einen Messingstiel *i* geschraubt, der oben in einem Messingknopf *B* endigt; *l*, *l* ist eine Masse Schellack, die *i* dicht umschliefst, und sowohl zum Tragen als zum Isoliren dieses Stiels und der Kugeln *h* und *B* dient. Der Schellack-Träger *l* ist in dem Halse *g* befestigt, mittelst eines gewöhnlichen Harzkittes, der etwas schmelzbarer ist als Schellack, und bei *m*, *m* so angebracht worden, dafs er daselbst den Apparat luftdicht verschliefst und hinreichende Festigkeit gewährt, doch aber von dem unteren Theil der Schellackstange, zur Isolation zwischen den Kugeln *a* und *h*, möglichst wenig berührt. Die Kugel *h* hat bei *n* eine kleine Oeffnung, damit, wenn der Apparat von einem Gase geleert und mit einem anderen gefüllt wird, dasselbe auch mit der Kugel *h* geschehe, und solchergestalt während eines Versuchs keine Veränderung mit dem im Zwischenraum *oo* befindlichen Gase eintreten könne.

1189. Es wird überflüssig seyn, die Dimensionen aller einzelnen Theile anzugeben, da die Zeichnung die halbe natürliche Gröfse hat. Der Durchmesser der inneren Kugel ist 2,33, und der innere der gröfseren 3,57 Zoll, mithin beträgt die Breite des Zwischenraums, durch welchen hin die Vertheilung geschieht, 0,62 Zoll, und die Ausdehnung dieses Raums oder der Flächenraum einer mittleren Kugel kann zu 27 Quadratzoll angenommen werden, eine für die Vergleichung verschiedener Substanzen gewifs hinreichende Gröfse. Die Oberflächen der Kugeln *h* und *a*, *a* waren mit grofser Sorgfalt gearbeitet, und weder sie, noch irgend ein anderer metallener Theil des Apparats gefirnifst oder lackirt.

1190. Die Befestigung und Einsetzung der Schellackstange erforderte viele Sorgfalt, besonders da sie, wegen erhaltener Risse, oft erneut werden mufste. Der beste Lack wurde ausgewählt und auf dem Draht *i* angebracht, damit er denselben überall wohl berühre und

durch seine ganze Masse hin vollkommene Continuität besitze. Er war nicht dünner als in der Zeichnung angegeben ist, denn sonst zersprang er häufig wenige Stunden nach dem Abkühlen. Ich glaube, dafs ein sehr langsames Abkühlen seine Eigenschaften in dieser Beziehung verbessert. Damit die Kugel *h* bei jeder neuen Befestigung der Stange *l* an der oberen Halbkugel eine gleiche Lage habe, wurde eine Form *p* (Fig. 7 Taf. II) von Holz angewandt, auf diese die Kugel und Halbkugel gelegt, und, während der Kitt bei *m*, *m* noch weich war, die Stützpunkte der Kugel bei *qq* und der Halbkugel bei *rr* kräftig angedrückt, und so bis zum Erkalten stehen gelassen. So war alle Schwierigkeit in der Ajustirung beider Kugeln gehoben.

1191. Anfänglich befestigte ich die Stange in dem Halse durch andere Mittel, z. B. durch einen Papierstreifen, oder einen Wulst von weifsen Seidenfäden; allein diese standen dem Kitt weit nach, indem sie das Isolationsvermögen des Apparats sehr schwächten.

1192. Bei guter Beschaffenheit bewahrte dieser Apparat die Elektricität besser als das Elektrometer (1186), d. h. der Kraftverlust war geringer bei ihm. Wenn man z. B. den Apparat, und auch die Kugeln des Elektrometers, bis zu dem Grade lud, dafs er, nach vorheriger Berührung der inneren Kugel mit dem Scheitel *k* der Kugel *B* des Apparats, eine Repulsion gleich 600° der Torsionskraft bewirkte, betrug der Verlust durchschnittlich in der Minute 8°,6 beim Herabsinken von 600° auf 400°; 2°,6 von 400° auf 300°; 1°,7 von 300° auf 200°; 1° von 200° auf 170°. Diese Zahlen ergaben sich kurze Zeit nach der Entladung; im ersten Augenblick der Ladung zeigt sich ein scheinbarer Elektricitätsverlust, der erst späterhin (1207. 1250) begriffen werden kann.

1193. Wenn der Apparat sein Isolationsvermögen plötzlich verliert, ist es immer Folge eines Risses (im Schellack) nahe bei oder in der Dille *g*. Diese Risse

geben in der Regel quer durch die Stange. Bilden sie sich an dem Theil, der mit dem gewöhnlichen Kitt an der Dille befestigt ist, so kann die Luft nicht eindringen; sie bleiben also luftleer, und entführen dann Elektricität und schwächen die Ladung fast wie wenn ein Stück Metall daselbst befindlich wäre. Einer solchen rissigen Stange kann man, nachdem sie herausgenommen und vom Kitt gesäubert worden, durch vorsichtige Erwärmung und Erweichung über einer Weingeistflamme ihre Continuität wieder geben; wenn aber dieſs nicht hilft, muſs man eine neue Schelllackstange anfertigen.

1194. Wenn der Apparat in Ordnung war, konnte er leicht von der Luft geleert und mit einem gegebenen Gase gefüllt werden. Wenn das Gas ein saures oder alkalisches war, konnte es natürlich nicht durch die Luftpumpe fortgeschafft werden. In solchen Fällen wurde, um es zu entfernen, der Apparat geöffnet und gereinigt; die innere Kugel wurde mit destillirtem Wasser, das in das Schraubenloch eingegossen worden, zwei bis drei Mal ausgespült, darauf bis über 212° F. erhitzt, und Luft durch geblasen, um sie inwendig vollkommen auszutrocknen.

1195. Der beschriebene Vertheilungs-Apparat ist offenbar eine Leidner Flasche, mit dem Vorzug jedoch, daſs man das di-elektrische oder isolirende Medium nach Gefallen wechseln kann. Die Kugeln *h* und *B*, nebst dem Verbindungsdraht *i*, bilden den geladenen Conductor, auf dessen Oberfläche alle elektrische Kraft vermöge der Vertheilung (1178) sich aufhält. Wiewohl der gröſste Antheil dieser Vertheilung zwischen der Kugel *h* und der umgebenden Hohlkugel *aa* stattfindet, so bedingen doch auch der Draht *i* und die Kugel *B* einen Theil der Vertheilung von ihrer Oberfläche aus gegen die äuſseren umgebenden Leiter. Indeſs da Alles in dieser Beziehung gleich bleibt, so werden alle Verschiedenheiten, welche der Apparat zeigt, wenn man das Medium

in *oo* verändert, eben von diesen Veränderungen herrühren. Ich glaubte, dafs jene Verschiedenheiten, wenn sie existirten, am deutlichsten würden, wenn man zwei, einander in jeder Beziehung ähnliche Apparate der beschriebenen Art hätte, sie mit verschiedenen isolirenden Mitteln füllte, dann den einen ladete, darauf die Ladung, nachdem sie gemessen worden, zwischen beiden theilte, und nun den Endzustand beider beobachtete. Wenn isolirende Mittel wirklich eine specifische Verschiedenheit im Vertheilungsvermögen besäfsen, so müfste es, meiner Meinung nach, durch solch ein Verfahren nachzuweisen seyn.

1196. Um die beim Gebrauche dieser Apparate nöthigen Vorsichtsmafsregeln auseinanderzusetzen, will ich die Versuche beschreiben, die angestellt wurden, um ihre Gleichheit, im Fall sie beide gemeine Luft enthielten, zu erweisen. Zu ihrer Unterscheidung will ich sie Apparat I und II nennen.

1197. Zuerst mufs man das Elektrometer ajustiren und prüfen (1184), dann die Apparate I und II vollkommen entladen. Nun lade man eine Leidner Flasche so stark, dafs sie zwischen zwei Kugeln von einem halben Zoll im Durchmesser einen Funken von $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{20}$ Zoll Länge giebt. Hierauf lade man die Tragekugel des Elektrometers an der Flasche, bringe sie wieder in's Elektrometer, und führe die Hebel-Kugel durch Drehung des Torsionzeigers gegen sie. Die Ladung wird sich dann zwischen beiden Kugeln theilen und Abstofsung erfolgen. Es ist gut die abgestofsene Kugel durch Drehung des Torsionzeigers auf den Normal-Abstand von 30° zu bringen, und zu beobachten, wie viel Kraft in Graden dazu erforderlich ist. Diese Kraft soll in den ferneren Versuchen *Abstofsung der Kugeln* heifsen.

1198. Nun wird einer der Vertheilungsapparate, z. B. No. I, durch die Leidner Flasche geladen, nachdem sie zuvor auf gleichen Zustand, wie bei der La-

dung der Kugeln, gebracht worden ist. Die Tragekugel wird mit dem Scheitel *k* der Kugel *B* (Fig. 6 Taf. II) in Berührung gesetzt, dann in das Elektrometer gebracht, und die Abstofsungskraft (bei 30° Abstand) gemessen. Dann wird die Tragekugel wiederum an den Apparat I gelegt, und die Messung wiederholt. Nun werden die Apparate I und II mit einander verbunden, um die Ladung zwischen ihnen zu theilen. Darauf mifst man die Kraft eines jeden durch Anlegung der Tragekugel wie zuvor, und zeichnet die Resultate auf. Nun entladet man beide Apparate; dann ladet man wieder Apparat II, mifst die Ladung, theilt sie mit Apparat I, mifst wiederum die Kraft und schreibt sie auf. Wenn in jedem Fall die halben Ladungen von I und II einander gleich sind, und beide zusammen gleich der ganzen Ladung vor der Theilung, dann kann man es als bewiesen ansehen, dafs die beiden Apparate einander an Kraft gleich und zu Vergleichungen verschiedener isolirender (*dielectrics*) Mittel brauchbar sind.

1199. Die zur Erlangung richtiger Resultate nöthigen Vorsichtsmafsregeln sind indefs zahlreich. Die Apparate I und II müssen immer auf eine vollkommen nicht isolirende Substanz gestellt werden. Ein Mahagony-Tisch z. B. ist in dieser Hinsicht bei weitem nicht genügend; daher ich ein Blatt Zinnfolie, verbunden mit dem grofsen Entladungs-Apparat (292), angewandt habe. Die Apparate dürfen einander nicht zu nahe gestellt werden, müssen aber doch dem vertheilenden Einflufs der umgebenden Gegenstände gleichmäfsig ausgesetzt seyn. Ferner darf die Lage dieser Gegenstände während eines Versuches nicht verändert werden, weil sonst Veränderungen in der auf die äufsere Kugel *B* ausgeübte Vertheilung eintreten, und dadurch Fehler in die Resultate eingeführt werden können. Man mufs ferner die Tragekugel, wenn man derselben ihren Antheil Elektricität von dem Apparate giebt, immer an eine und dieselbe

Stelle der Kugel *B* legen, z. B. an den Scheitel *k*, und immer auf dieselbe Weise; auch mufs man veränderliche Vertheilungen seitens der Nähe des Kopfs, der Hände u. s. w. vermeiden, und die Kugel nach der Berührung in einer regelmäfsigen und constanten Weise aufwärts fortziehen.

1200. Da die Schellackstange manchmal gewechselt werden mufste (1190), und dadurch die Lage der inneren Kugel leicht ein wenig verändert werden konnte, so veränderte ich diese absichtlich um einen Achtelzoll (was weit mehr ist als je in Praxis vorkommen kann); ich konnte indefs nicht finden, dafs dadurch die Relation des Apparats oder sein vertheilender Zustand *als ein Ganzes* merklich geändert worden wäre. Eine andere Probe wurde in Bezug auf die Feuchtigkeit der Luft angestellt, indem ich ihn ein Mal mit sehr trockner und das andere Mal mit über Wasser gestandener Luft füllte. Diefs brachte indefs keine Aenderung in dem Resultat hervor, ausgenommen manchmal eine Neigung zur schnelleren Entweichung (der Elektricität). Es wurde indefs immer die Vorsicht befolgt, mit Gasen im vollkommen trocknen Zustande zu arbeiten (1290).

1201. Wesentlich ist es, dafs das Innere des Apparats *vollkommen frei* sey von Staub oder herumschwebenden Theilchen, denn diese schwächen rasch die Ladung, und stören bei Gelegenheiten, wo man ihre Gegenwart und Wirkung kaum ahnen würde. Ein wirksames Mittel, sie zu entfernen, besteht darin, dafs man in den Apparat bläst und ihn sanft mit einem reinen seidenen Taschentuch auswischt. Dann mufs man sich aber sorgfältig vor dem Eindringen anderer Theilchen hüten, und deshalb und aus mehren anderen Gründen eine staubige Atmosphäre vermeiden.

1202. Die Schellackstange mufs bisweilen gut abgewischt werden, erstlich, um die Wachsschicht und andere auf ihr haftende Substanzen zu entfernen, später-

hin um den Schmutz und Staub fortzunehmen, welche sich im Lauf der Versuche darauf absetzen. Ich habe gefunden, dafs Vieles von dieser Vorsichtsmafsregel abhängt. Ein seidnes Taschentuch ist der beste Wischer.

1203. Allein das Abwischen und einige andere Umstände können der Oberfläche der Schelllackstange leicht eine Ladung geben. Diese mufs entfernt werden, weil sie sonst den Grad von Ladung, welchen die Tragekugel vom Apparat erhält (1232), bedeutend abändern könnte. Ob die Stange geladen sey, findet man am besten, wenn man den Apparat entladet, die Tragekugel an die Stange legt, sie mit dem Finger berührt, isolirt, darauf abhebt, und untersucht, ob sie (durch Vertheilung) eine Ladung durch die Stange bekommen habe. Ist es der Fall, so befindet sich die Stange selbst im Zustand der Ladung. Der beste Weg, die Ladung fortzunehmen, besteht darin, dafs man ein seidnes Taschentuch einfach um den Finger schlägt, die Stange behaucht und gleich darauf mit dem Finger abwischt, während die Kugel *B*, ihr Verbindungsdraht u. s. w. *unisolirt* sind. Mit der abwischenden Stelle des Tuchs darf man nicht wechseln; sie wird dann feucht genug, um keine Elektricität in der Stange zu erregen, und bleibt doch auch trocken genug, um diese Stange rein und isolirend zu machen. Wenn die Luft staubig ist, wird man finden, dafs in Folge des Fortführungsvermögens der Staubtheilchen eine einzige Ladung des Apparats die Aufsenseite der Stange in einen elektrischen Zustand versetzt; wogegen man des Morgens oder in einem Raume, der leer stand, mehre Versuche hinter einander machen kann, ohne dafs die Stange den schwächsten Grad von Ladung annimmt.

1204. Bei Kerzen- oder Lampen-Licht dürfen die Versuche nicht anders als mit vieler Sorgfalt angestellt werden, denn Flammen haben ein grofses und doch unstetes Vermögen, elektrische Ladungen zu afficiren und zu zerstreuen.

Digitized by Google

1205. Endlich müssen die Apparate ihre Ladung gut und gleichförmig behalten, beide in gleichem Maafse, und daneben müssen sie sich vollständig und augenblicklich entladen lassen, so dafs hernach die Tragekugel keine Ladung empfängt, wo man auch mit ihr die Kugel *B* berühre (1218).

1206. In Bezug auf das Torsions-Elektrometer sind als Vorsichtsmafsregeln nur erwähnenswerth, dafs die Tragekugel während der ersten Hälfte des Versuchs in ihrem elektrischen Zustand bewahrt werden, der Elektricitätsverlust, der aus ihrer Entladung erfolgen würde, vermieden werden mufs: dafs man, bei Hineinbringung derselben in das Elektrometer durch das Loch in der oberen Glasplatte sich sorgfältig hüten müsse, den Rand des Glases zu berühren, oder auch ihm nur zu nahe zu kommen.

1207. Wenn die ganze Ladung des einen Apparats zwischen beiden getheilt wird, so ist die allmälige Abnahme derselben, anscheinend wegen Entweichens, in dem Apparat, welcher die halbe Ladung *empfangen* habe, gröfser als in dem *ursprünglich* geladenen. Diefs rührt von einem besonderen, späterhin (1250. 1257) zu beschreibenden Umstand her, dessen störender Einflufs gröfstentheils vermieden wird, wenn man die Stufen der Operation regelmäfsig und rasch hinter einander vornimmt. Daher mufs man, nachdem die ursprüngliche Ladung z. B. von Apparat I gemessen worden ist, beide Apparate, I und II, durch ihre Kugeln *B* symmetrisch verbinden, und zugleich die eine derselben mit der Tragekugel berühren; hierauf mufs man letztere entfernen, und dann erst die Apparate von einander trennen; nun mifst man Apparat II rasch durch die Tragekugel, dann Apparat I; endlich entladet man II, und bringt die entladene Tragkugel an denselben, um zu ermitteln, ob er eine rückständige Ladung zeige (1205). Eben so ent-

Digitized by Google

ladet man I, und prüft ihn nach der Entladung in gleicher Weise und zu gleichem Zwecke.

1208. Folgendes ist ein Beispiel von der Theilung einer Ladung zwischen beiden Apparaten, als Luft das di-elektrische Medium in ihnen war. Die Beobachtungen sind unter einander gestellt in der Ordnung, in welcher sie gemacht wurden. Die Zahlen linker Hand bezeichnen die Beobachtungen am Apparat I, die Zahlen rechter Hand die am Apparat II. Der Apparat I wurde direct geladen, und die Ladung, nach zweimaliger Messung, mit Apparat II getheilt:

Apparat I.		Apparat II.
	Kugeln 160°	
	. . . . .	0°
254°	. . . . .	
250	. . . . .	
getheilt und sogleich gemessen:		
	. . . . .	122°
124°	. . . . .	
1	. . . . . ,	nach Entlad.
	. . . . .	2° dito dito.

1209. Ohne uns bei dem Verlust, der während des Versuchs allmälig stattgefunden haben mufste, aufzuhalten, wollen wir die Zahlen betrachten, so wie sie dastehen. Da 1° im Apparat I als unentladbar zurückblieb, so kann man 249° als den höchsten Werth der übertragbaren oder theilbaren Ladung ansehen; die Hälfte desselben ist 124°,5. Da der Apparat II im ersten Augenblick ohne Ladung war, sogleich nach der Theilung aber 122° zeigte, so kann dieſs *wenigstens* als der Betrag des Empfangenen angesehen werden. Andererseits läfst sich 124° weniger 1° oder 123° als die Hälfte der vom Apparat I zurückgehaltenen übertragbaren Ladung ansehen. Nun weicht diese Hälfte nicht sehr ab von

124°,5 der Hälfte des vollen Betrages der übertragbaren Ladung. Und wenn der allmälige Verlust an Ladung, welcher aus dem Unterschied zwischen 254° und 250° bei Apparat I hervorgeht, auch in Rechnung genommen wird, so hat man allen Grund zu der Annahme, dafs die Resultate eine gleiche Theilung der Ladung ergeben, *ohne ein anderes Verschwinden der Kraft*, als das durch Entweichung (*dissipation*).

1210. Ich will ein anderes Resultat geben, wobei der Apparat II zuerst geladen wurde, und der Rückstand in demselben gröfser als im vorhergehenden Beispiel war:

Apparat I.	Apparat II.	
	Kugeln 150°	
	. . . . . 152°	
	 148	
getheilt und sogleich gemessen:		
70°	. . . . .	
	. . . . . 73°	
	 5	sogleich nach Entlad.
0	. . . . .	dito dito dito.

1211. Die wegnehmbare Ladung war hier 148° minus 5°, wovon die Hälfte 71°,5 nicht sehr abweicht von 70°, der halben Ladung von I, oder von 73°, der halben Ladung von II. Diese halben Ladungen machen zusammen wiederum die Summe 143° oder genau den Betrag der ganzen übertragbaren Ladung. Mit Rücksicht auf die Beobachtungsfehler lassen sich also auch diese Resultate als Beweis betrachten, dafs die Apparate gleiche Vertheilungs-Capacität oder gleiche Ladungsfähigkeit besafsen.

1212. Eine Wiederholung der Versuche mit Ladungen von negativer Elektricität gab im Allgemeinen dieselben Resultate.

1213. Um der Empfindlichkeit und Wirksamkeit der Apparate sicher zu seyn, machte ich eine solche

Veränderung an ihnen, dafs, nach Theorie, ihre Vertheilungskraft verstärkt werden mufste, d. h. ich brachte in die untere Halbkugel des Apparats einen metallischen Einsatz (*lining*), wodurch die Dicke der Luftschicht daselbst von 0,62 auf 0,435 Zoll verringert wurde. Dieser Einsatz war sorgfältig so geformt und abgerundet, dafs er an seinem Rande keinen plötzlichen Vorsprung machte, sondern von dem verkleinerten Zwischenraum im unteren Theil der Kugel nach dem gröfseren im oberen einen allmäligen Uebergang darbot.

1214. Diese Veränderung an dem Apparat I angebracht, gab diesem sogleich eine gröfsere Vertheilungsfähigkeit, als Apparat II besafs. Wenn so z. B. eine übertragbare Ladung von 469° des Apparats II getheilt ward mit Apparat I, so behielt der erstere 225°, während letzterer 227° bekam, d. h. der erstere hatte 244° verloren dadurch: dafs er dem letzteren 227° mittheilte. Wenn andererseits der Apparat I eine übertragbare Ladung von 381°, besafs und diese durch Contact mit Apparat II getheilt wurde, verlor er nur 181°, während er dem Apparat II 194° abgab. Die Summe der halben Ladungen war im ersten Falle *kleiner*, und im zweiten *gröfser* als die ungetheilte ganze Ladung. Diese Resultate sind um so auffallender, als nur die eine Hälfte des Inneren vom Apparat I abgeändert wurde, und zeigen, dafs die Instrumente fähig sind, mitten unter den Beobachtungsfehlern Unterschiede in der Vertheilung nachzuweisen, wenn dieselben weit kleiner sind als die, welche durch die im vorliegenden Fall gemachte Veränderung bewirkt werden.

(Schlufs im nächsten Heft.)

II. *Ueber ein System von Versuchen, mit Hülfe dessen die Emissions- und die Undulationstheorie auf entscheidende Proben gestellt werden können; von Hrn. Arago.*

(*Comptes rendus, T. VII p.* 954.)

In diesem Aufsatz bezwecke ich zu zeigen, wie es möglich sey, unzweifelhaft zu entscheiden, ob das Licht aus kleinen, von den strahlenden Körpern *ausgesandten* Theilchen bestehe, wie es Newton und, nach ihm, die meisten der neueren Mathematiker angenommen haben, oder ob es vielmehr blofs das Erzeugnifs von *Wellen* eines sehr lockeren und sehr elastischen Mittels sey, welches die Physiker übereingekommen sind *Aether* zu nennen. Das System von Versuchen, welches ich zu beschreiben gedenke, erlaubt, so scheint mir, keinen Zweifel mehr über die Wahl zwischen den beiden rivalisirenden Theorien. Es erledigt *mathematisch* (ich gebrauche diesen Ausdruck absichtlich) eine der gröfsten und am meisten bestrittenen Fragen der Physik.

Uebrigens ist mein Aufsatz nur die Erfüllung einer Art von Verbindlichkeit, in die ich gegen einen geheimen Ausschufs der Academie eingegangen bin.

Ich hatte so eben die bewundernswürdige Methode auseinandergesetzt, durch welche Hr. Wheatstone die Geschwindigkeit der Elektricität in metallischen Leitern zu bestimmen gesucht hat [1]), ich hatte kaum die Aufzählung der von diesem sinnreichen Physiker erlangten Resultate geschlossen, als mehre unserer Kollegen, deren Name in dergleichen Dingen Autorität seyn kann, behaupteten, mein Bericht sey zu billigend. Selbst die von Hrn. Wheatstone für die Geschwindigkeit der Elektricität ermittelte untere Gränze als wohl erwiesen

1) Annalen, Bd. XXXIV S. 464. *P.*

angenommen, habe sie doch, sagte man, keinen bedeutenden Einfluſs auf die Fortschritte der Wissenschaften; auch könnten Gränzen von derselben Ordnung und selbst ausgedehntere indirect aus verschiedenen elektrischen und magnetischen Erscheinungen abgeleitet werden; und was die Methode mit den rotirenden Spiegeln betreffe, so lasse sie sich nur auf die schon von dem Erfinder studirten anwenden. Ich versuchte diese letztere Meinung zu widerlegen, behauptete vielmehr, daſs das neue Instrument, zweckmäſsig abgeändert, zu Resultaten führen könne, an die Hr. Wheatstone nicht gedacht habe. Ich ahnete schon, daſs es, selbst in der engen Behausung eines Zimmers, zur Messung der verhältniſsmäſsigen Geschwindigkeiten des durch Luft oder durch eine Flüssigkeit gegangenen Lichtes dienen könne. Bald erfuhr ich aber, ohne fast ein Recht zu haben, mich darüber zu wundern oder zu beklagen, daſs meine Behauptung nichts als Ungläubige gefunden habe. Heute will ich sie indeſs in allen ihren Theilen rechtfertigen.

Princip der Methode.

Läſst man einen Lichtstrahl auf einen ebenen Spiegel fallen, so wird er bekanntlich unter einem, dem Einfallswinkel genau gleichen Winkel reflectirt. Denke man sich nun, der Spiegel werde um den Punkt der Reflexion um die Gröſse a gedreht. Wenn diese Drehung den *ursprünglichen Einfallswinkel* um die Gröſse a z. B. vergröſsert, wird sie den *ursprünglichen Reflexionswinkel* um eben so viel verringern [1]). Dieser wird also, nach der Drehung des Spiegels, um die Gröſse $2a$ kleiner als der erstere seyn, mithin muſs man ihn um $2a$ vergröſsern, um ihn dem *neuen* Einfallswinkel gleich zu machen." Dieser Winkel, vergröſsert um $2a$, wird also

1) Es ist dabei, wie man leicht ersieht, stillschweigends vorausgesetzt, daſs die Drehungsaxe in der Spiegelebene und zugleich senkrecht auf der Reflexionsebene liege. *P.*

die Richtung des reflectirten Strahls für die zweite Lage des Spiegels geben. Wenn also der einfallende Strahl unverändert bleibt, wird eine Winkelbewegung α eine *doppelte* Winkelbewegung bei dem reflectirten Strahl veranlassen.

Diese Schlufsfolge ist auch anwendbar auf den Fall, wo der Spiegel sich in entgegengesetzter Richtung gedreht, der erste Einfallswinkel sich also *verringert* hätte. Das Princip, das übrigens das aller nautischen Reflexionsinstrumente ist, ist mithin allgemein.

Durch die Reflexion an ebenen Spiegeln lassen sich Lichtstrahlen, ohne Veränderung ihrer relativen Lagen, nach allen Gegenden des Raumes hin werfen; zwei Strahlen, die vor der Reflexion parallel waren, sind es auch nach derselben; die, welche ursprünglich um 1′, 10′, 20′ u. s. w. gegen einander neigten, machen auch nach ihrer Reflexion genau dieselben Winkel mit einander.

Statt eines einzigen Strahles denke man sich nun zwei genommen, und zwar horizontale, die von *zwei benachbarten*, in Einer Senkrechten liegenden *Punkten* ausgehen. Nehmen wir ferner an, ihre Richtung führe sie auf zwei Punkte der (gleichfalls senkrechten) Mittellinie eines senkrechten Planspiegels, und dieser Spiegel drehe sich fortdauernd und gleichförmig um eine senkrechte Axe, deren Verlängerung mit eben erwähnter Mittellinie zusammenfalle.

Die Richtung, in welcher die beiden horizontalen Strahlen reflectirt werden, hängt offenbar davon ab, wann sie den Spiegel treffen, da wir vorausgesetzt haben, dafs dieser sich drehe. Wenn *die beiden Strahlen gleichzeitig von den beiden benachbarten Lichtpunkten ausgegangen sind*, werden sie auch gleichzeitig am Spiegel anlangen, zu gleicher Zeit und folglich auch bei gleicher Lage der rotirenden Fläche reflectirt werden, wie wenn diese Fläche in Bezug auf sie unbeweglich wäre; mit-

hin wird auch ihr ursprünglicher Parallelismus nicht gestört werden.

Sollen die Strahlen, die ursprünglich parallel waren, nach ihrer Reflexion divergiren, so mufs einer von ihnen den Spiegel früher als der andere erreichen, also auf seiner Bahn vom leuchtenden Punkt zur rotirenden Spiegelfläche im Gange beschleunigt werden; oder was für das Resultat genau dasselbe ist, es mufs, wenn die Geschwindigkeit des einen Strahls ungeändert bleibt, die des andern verringert werden; kurz es müssen die beiden Strahlen einer nach dem andern reflectirt werden, also bei zwei verschiedenen, einen merklichen Winkel einschliefsenden Lagen des Spiegels.

Nach der Emissionstheorie bewegt sich das Licht im Wasser beträchtlich schneller als in der Luft; nach der Undulationstheorie ist gerade umgekehrt der Gang des Lichts in der Luft schneller als im Wasser. Man richte es nun so ein, dafs einer der Strahlen, der obere z. B., vor der Ankunft am Spiegel eine Röhre voll Wasser zu durchlaufen habe. Ist die Emissionstheorie richtig, so wird dieser obere Strahl in seinem Gang beschleunigt werden, er wird zuerst den Spiegel erreichen, früher als der untere Strahl reflectirt werden, mit diesem einen gewissen Winkel bilden, und die Ablenkung wird von der Art seyn, dafs der untere Strahl vor dem oberen liegt, gleichsam schneller als dieser durch den drehenden Spiegel fortgezogen zu seyn scheint.

Alles Uebrige gleich gelassen, sey für einen Augenblick das Undulationssystem als richtig angenommen. Dann wird die Röhre mit Wasser den Gang des oberen Strahls verzögern, dieser Strahl wird später als der untere den Spiegel erreichen, er wird nicht zuerst, wie so eben, sondern zuletzt reflectirt werden, also bei einer mehr vorgerückten Lage des Spiegels als die, bei welcher der untere Strahl einen Augenblick früher die Reflexion erlitt. Zwar werden die beiden Strahlen noch

denselben Winkel mit einander bilden, wie nach der ersteren Hypothese, aber, wohl zu merken, wird die Ablenkung in umgekehrter Richtung erfolgen; der obere Strahl wird nun, immer im Sinn der Rotation des Spiegels gesprochen, der vordere seyn.

Kurz, zwei dicht zusammen in Einer Senkrechten liegende Punkte erglänzen instantan [1]) vor einem rotirenden Spiegel. Die Strahlen des unteren gelangen unmittelbar durch die Luft zu dem Spiegel, die des oberen dagegen erst nach dem Durchgang durch eine Röhre voll Wasser. Der Spiegel rotire, vom Beobachter aus, von der Rechten zur Linken. Was wird geschehen? Wenn die Emissionstheorie richtig ist, das Licht aus einer Materie besteht, wird der *obere* Punkt *links* vom un-

1) Man scheint geglaubt zu haben, eine fast mathematische Augenblicklichkeit des vor den rotirenden Spiegel zu bringenden Lichts sey zum Gelingen des vorgeschlagenen Versuches nothwendig; und in der That hat Hr. Wheatstone gezeigt, dafs das Licht eines elektrischen Funkens, der aus einem stark geladenen Conductor hervorschiefst, noch nicht ein Milliontel einer Secunde andauert. Indefs ist eine so kurze Dauer keineswegs unumgänglich nöthig. Sobald nur die Dauer des Lichts nicht gleich ist der Dauer *Einer* Umdrehung des Spiegels; oder in anderen Worten, sobald nur die im rotirenden Spiegel wahrgenommenen Bilder einfach sind, sie nicht, vermöge der Dauer der Lichteindrücke auf das Auge, aus einer Art von Uebereinanderlage mehrer successiver Bilder bestehen, wird die Beobachtung der relativen Ablenkungen beider Strahlen leicht seyn. Niemand wird aber die Möglichkeit bezweifeln, mit rotirenden Diaphragmen Lichtlinien oder einfache Lichtpunkte zu erzeugen, welche, im Spiegel gesehen, weniger als ein *Tausendstel einer Secunde* andauern.

Nicht weniger hat man sich bei der Voraussetzung geirrt, der beobachtete leuchtende Gegenstand müsse eine fast unendlich geringe Breite haben. Sey, wenn man will, dieser Gegenstand durch zwei scharfe lothrechte Ränder begränzt. Ungeachtet der Vergröfserung des horizontalen Durchmessers des Bildes, welche unvermeidlich mit der Dauer des Erscheinens des Gegenstandes verknüpft ist, wird einer dieser Ränder eine scharfe Linie darstellen, die für die Messung der Ablenkungen ein durchaus eben so genaues Sehzeichen abgiebt, wie wenn sie allein vorhanden wäre.

unteren liegen; entspringt dagegen das Licht aus den Vibrationen eines Aethers, so wird er *rechter Hand* erscheinen.

Statt zweier einzelnen Lichtpunkte kann man auch eine senkrechte Lichtlinie vor dem Spiegel aufgestellt annehmen. Das Bild des oberen Theils dieser Linie mag von den durch das Wasser gegangenen Strahlen gebildet werden, das des unteren Theils von denen, deren Bahn ganz in Luft liegt. Dann wird auf dem *rotirenden* Spiegel das Bild der geraden Linie gebrochen erscheinen, aus zwei senkrechten Lichtlinien bestehen, die nicht in ihrer gegenseitigen Verlängerung liegen.

Liegt das obere Bild hinter dem unteren, *links* von diesem, *so ist das Licht ein Körper.* Erscheint es dagegen *rechts* von ihm, *so ist das Licht eine Undulation.*

Theoretisch oder vielmehr speculativ genommen, ist Alles dieses richtig. Allein es fragt sich noch, und das ist hier ein mifslicher Punkt, ob, bei der ungeheuren Schnelligkeit des Lichts, bei einer Schnelligkeit von 80000 Lieues in einer Secunde, bei der geringen Länge, die man Röhren voll Flüssigkeit geben kann, und bei der begränzten Rotationsgeschwindigkeit eines Spiegels, das Auseinanderweichen beider Bilder wahrnehmbar seyn wird an unseren Instrumenten.

Welche Rotationsgeschwindigkeit kann man einem Spiegel geben?

Angenommen der Spiegel mache 1000 Umgänge in einer Secunde. Das scheint eine bedeutende Geschwindigkeit zu seyn; allein sie ist bereits verwirklicht und selbst überschritten. Der Spiegel, dessen sich Herr Wheatstone bediente, machte schon 800 Gänge in der Secunde.

Wenn es in der Rotationsgeschwindigkeit, welche man einem Spiegel von drei bis vier Centimetern Breite geben kann, Gränzen giebt, so entspringen sie aus der Erhitzung der Zapfen und deren rascher Abnutzung. Un-

ser geschickte College Hr. Gambey, dem ich das Problem vorlegte, hat mir mit Einem Wort gezeigt, dafs es möglich sey, alle Schwierigkeiten zu überwinden, dafs man über Geschwindigkeiten hinausgehen könne, die bis jetzt noch nicht überschritten worden sind, dafs man sie, wenn es nöthig wäre, verdoppeln, verdreifachen, selbst vervierfachen könnte, ohne im Geringsten eine Erhitzung oder Abnutzung der Zapfen befürchten zu dürfen. Um eine doppelte Geschwindigkeit von 2000 Umgängen in der Secunde zu erhalten, brauchte man nur den Rotations-Apparat seinerseits wiederum auf einem Zapfen ruhen zu lassen, der eine Geschwindigkeit von 1000 Umgängen besitzt. Stellte man unter gleichen Umständen drei oder vier in gleicher Richtung rotirende Axen auf einander, so würde man absolute Geschwindigkeiten von 3 bis 4000 Umgängen in der Secunde erlangen, ohne dafs die relativen Geschwindigkeiten der sich berührenden Stücke eine von 1000 Umgängen, deren Wirkung die Axen erfahrungsmäfsig widerstehen können, überstiegen.

Uebrigens habe ich mich hier ganz unnöthigerweise über die Möglichkeit der Verwirklichung einer Geschwindigkeit von 4 bis 5000 Umgängen in der Secunde ausgelassen, da ich mit einer Geschwindigkeit von 1000 Umgängen meinen Zweck erreichen kann, und ein anderes Mittel habe, die zu messenden Ablenkungen zu vergröfsern, nämlich: die Vervielfältigung der Spiegel.

Wie schon gezeigt, bilden zwei parallele Strahlen, die nach einander zu einem rotirenden Spiegel gelangen, nach der Reflexion einen gewissen Winkel, den ich α nennen will; allein in ihren früheren *Abstandsbeziehungen* ist nichts geändert; zwischen dem vorderen der beiden reflectirten Strahlen und dem hinteren ist genau derselbe Zwischenraum wie zwischen den directen Strahlen. Fallen sie also auf einen zweiten Spiegel, der in einem mit der Geschwindigkeit des ersten übereinstimmen-

den Sinn rotirt, so kommt zu der früheren Ablenkung eine neue Gröfse α hinzu. Der Winkel zwischen beiden Strahlen wird also verdoppelt. Mit Hülfe eines dritten, vierten u. s. w. Spiegels wird man diesen Winkel auf 3α, 4α u. s. w. bringen können. So wird die Reflexion an ebenen Spiegeln ein Mittel zu Vergröfserung des Winkels, was, beiläufig gesagt, auf dem ersten Blick ziemlich paradox erscheinen kann.

Von der Sichtbarkeit der Bilder, deren relative Lagen zur Lösung der vorgesetzten Aufgabe dienen sollen.

Bilder, die durch Reflexion an äufserst schnell rotirenden Spiegeln erzeugt werden, haben natürlich nur eine sehr kurze Dauer. Könnte es nun nicht geschehen, dafs unterhalb einer gewissen Erscheinungsdauer unser Auge für die Wirkung des Lichts, selbst des intensivsten, unempfindlich wäre? Ohne Zweifel läfst sich nicht a priori darauf antworten; allein glücklicherweise hat Hr. Wheatstone bei seinen elektrischen Versuchen im rotirenden Spiegel deutliche Bilder von Funken gesehen, die weniger als ein Milliontel einer Secunde dauerten. Ich würde, wenn es nicht nothwendig wäre, keine gröfseren Geschwindigkeiten als der englische Physiker anwenden; bis zu diesem Punkte wäre noch die Möglichkeit meines Versuches vollkommen festgestellt, müfste man, streng genommen, nur mit elektrischem Lichte operiren, denn ich habe vor vielen Jahren bewiesen, dafs die Strahlen jeglichen Ursprungs, die der Sonne und eines Leuchtwurms, die eines Sterns und die vom faulen Holz u. s. w., auf gleiche Weise gebrochen werden, folglich gleiche Geschwindigkeiten haben.

Wird man das Licht durch die zum Versuch erforderlichen Dicken der Flüssigkeit wahrnehmen können?

Bouguer experimentirte mit dem Lichte einer *schwachen Fackel*, welches durch einen hölzernen, mit

Wasser gefüllten Kanal von ungefähr 10 *F. Länge* ging. Ueberdiefs war der Kanal an den Enden durch Glasscheiben von mittelmäfsiger Beschaffenheit verschlossen. Auf seinem Durchgange durch die *beiden Glasscheiben* und die *zehn Fufs Wasser* schwächte sich das Licht im Verhältnifs 14 zu 5. Es besafs also bei seinem Austritt noch über ein Drittel seiner ursprünglichen Intensität.

Das Wasser, Meerwasser aus der Mitte des Hafens von Croisic, war nicht mit aller Sorgfalt filtrirt. Bei Anwendung aller möglichen Vorsichtsmafsregeln schätzt Bouguer die Intensität des Lichts, nach seinem Durchgange durch die zehn Fufs Wasser, auf $\frac{3}{5}$ und selbst $\frac{3,5}{5}$ der ursprünglichen.

Lassen nun von der ursprünglichen Intensität des Lichts

10 Fufs Wasser durch $\frac{3}{5} = \frac{1}{1,7}$,

so entsprechen:

20	Fufs	$\frac{9}{25} = \frac{1}{2,8}$
30	- - -	$\frac{27}{125} = \frac{1}{4,6}$
40	- - -	$\frac{81}{625} = \frac{1}{7,7}$
50	- - -	$\frac{243}{3125} = \frac{1}{12,8}$
60	- - -	$\frac{729}{15625} = \frac{1}{21}$
70	- - -	$\frac{1}{35}$
80	- - -	$\frac{1}{59}$.

Zahlenwerthe zum Erweise, dafs man, ohne bei der Rotationsgeschwindigkeit und bei der Länge der Flüssigkeitssäule die vorhin gesteckten Gränzen zu überschreiten, die Unterschiede der Ablenkungen sichtbar machen kann, die zwei ursprünglich parallele, aber zum Theil durch Luft, zum Theil durch eine Flüssigkeit zum Spiegel gelangende Strahlensysteme erleiden.

Um vorweg jeden Einwurf zu beseitigen, nehme ich an, dafs man mit einem guten Fernrohr auf den Spiegel visire, und dafs der Winkel, um welchen die beiden Bilder auseinanderweichen müssen, damit der Beob-

Digitized by Google

achter sicher sey, dafs eine Ablenkung stattfinde, eine *Bogenminute* betrage.

Eine Ablenkung von einer *Minute* würde entspringen aus Reflexionen bei zwei Lagen des Spiegels, die um eine *halbe Minute* gegen einander neigen. Untersuchen wir also zunächst, wie viel Zeit ein Spiegel, der 1000 Umgänge in der Secunde macht, zur Beschreibung einer halben Bogenminute gebraucht.

Tausend Kreisumfänge sind 360000 Grade oder 360000×60, d. h. 21600000 Minuten. In einer Zeitsecunde durchläuft also der Spiegel 21600000 Bogenminuten. *Eine Bogenminute* beschreibt er demnach in $\frac{1}{21600000}$ Zeitsecunde, und *eine halbe Bogenminute* in $\frac{1}{43200000}$ Zeitsecunde.

Zwei Strahlen, die parallel auf den rotirenden Spiegel fallen, bilden also unter sich, nach der Reflexion, einen Winkel von einer Minute, wenn einer von ihnen um $\frac{1}{43200000}$ Secunde früher als der andere den Spiegel erreicht.

Ersetzen wir die Zeit durch Längen. Suchen wir, um wie viel *Meter* der erstere den zweiten voreilen müsse, damit zwischen den Momenten ihrer Ankunft am Spiegel $\frac{1}{43200000}$ Secunde verstreiche.

Von der *Sonne* gelangt das Licht in 8′ 13″ oder in 493 Secunden zur Erde. Die Entfernung der Sonne von der Erde beträgt 23600 Erdradien oder 23600×6366000 Meter.

In einer Secunde durchläuft das Licht also:

$$\frac{23600 \times 6366000}{493} \text{ oder } 48 \times 6366000 \text{ Meter.}$$

Daraus folgt weiter, dafs in $\frac{1}{43200000}$ Secunde oder in der Zeit, während der der Spiegel sich um eine *halbe Bogenminute* dreht, das Licht $48 \cdot \frac{6366000}{43200000}$ Meter durchläuft. Dieser Bruch beträgt 7,07, oder in runder Zahl 7 Meter.

Damit also zwei parallele Strahlen, nach der Reflexion an einem Spiegel, der tausend Umgänge in einer

Secunde macht, unter sich einen Winkel von einer Minute bilden, ist es nöthig und hinlänglich, dafs einer den andern um 7 Meter vorauseile.

Versuchen wir nun mit diesen Angaben, an die Prüfung der beiden Lichttheorien zu gehen.

Nach der Emissionstheorie *bewegt sich das Licht unvermeidlich* schneller in einer Flüssigkeit als in Luft, und zwar im Verhältnifs des Einfallssinus zum Brechungssinus. Besteht das Licht aber aus Wellen, so *mufs* es sich *langsamer* in der Flüssigkeit als in der Luft bewegen, und zwar im umgekehrten Verhältnifs derselben Sinus.

Ist die Emissionstheorie richtig, so werden Flüssigkeiten und andere brechende Media also Mittel liefern, den Gang des Lichts zu beschleunigen, die Strahlen schneller als sonst zu dem Spiegel führen. Ist dagegen das Licht ein Ergebnifs von Wellen, so werden die Flüssigkeiten das Entgegengesetzte bewirken, die Schnelligkeit der Strahlen vermindern, sie später, als bei alleiniger Bewegung in Luft, zum Spiegel gelangen lassen.

Ein Bündel von Strahlen, die, von einem sehr entfernten Punkt ausgegangen, fast parallel sind, oder durch eine Linse künstlich parallel gemacht worden, sey auf den rotirenden Spiegel gerichtet. Ein Rohr voll Wasser befinde sich, parallel den Strahlen, in deren Bahn eingeschaltet. Das Brechungsverhältnifs für den Uebergang des Lichts aus Luft in Wasser, oder, was nach der Emissionstheorie dasselbe ist, das Verhältnifs der Geschwindigkeit des Lichts im Wasser zu der in Luft ist wie 1336 zu 1000 oder nahe wie 4 zu 3. Da die durchlaufenen Wege sich geradezu wie die Geschwindigkeiten verhalten, so legt das Licht, während es die ganze Länge der mit Wasser gefüllten Röhre durchläuft, in der Luft nur drei Viertel dieser Länge zurück. Der Unterschied dieser beiden Gröfsen, d. h. ein Viertel der Röhre mit Wasser ist es, welches 7 Meter lang seyn mufs, wenn

man will, dafs die reflectirten Strahlen unter sich einen Winkel von einer Minute machen. Die gesammte Länge der Röhre mufs also 28 Meter betragen [1]).

Ein lebhaftes Licht wird sicher durch 28 Meter Wasser sichtbar seyn; wenn indefs das Bild zu schwach wäre, könnte man zu einem System von zwei rotirenden Spiegeln seine Zuflucht nehmen. Dann würden $\frac{28}{2}$ oder 14 Meter Wasser der nämlichen Abweichung von einer Minute entsprechen. Mit drei Spiegeln würden $9\frac{1}{3}$ Meter zu demselben Resultat führen. Mit vier Spiegeln genügten 7 Meter.

In denselben Hypothesen würden, wenn man die Ablenkung auf eine *halbe* Minute setzte, die erforderlichen Längen der Wasserröhren seyn: für einen Spiegel 14 Meter, für zwei 7, für drei 4,6, für vier 3,5. Jede dieser Zahlen liefse sich noch halbiren, wenn, was wahrscheinlich ist, das Fernrohr einen Winkel von einer Viertelminute wahr zu nehmen erlaubt.

Wählen wir ein stärker brechendes Mittel als das Wasser, z. B. den *Schwefelkohlenstoff*, für den das Geschwindigkeitsverhältnifs in Bezug auf Luft wie 1000 zu 1678 ist. Für eine Rotation von 1000 Umgängen eines einzigen Spiegels in einer Zeitsecunde und eine Ablenkung von einer Minute giebt dann dieselbe Rechnung eine Röhrenlänge von: 17,4 Met. [2])

Für 2000	Umgänge	oder	2	Spiegel	8,7 -
- 3000	-	-	3	-	6,4 -
- 4000	-	-	4	-	4,3 -

Diese Röhrenlängen würden sich respective auf 8,7; 4,3; 3,2; 2,1 Meter verkürzen, wenn man nur Ablenkungen von einer *halben Minute* suchen wollte. Könnte

1) Eine ähnliche Rechnung, im Sinne der Undulationstheorie gemacht, würde für die Länge der Röhre mit Wasser, die derselben Abweichung von einer Minute entspräche, nur 21 Meter ergeben.

2) Nach der Undulationstheorie würde zu der Ablenkung von einer Minute die Länge des Schwefelkohlenstoffs 11 Meter betragen müssen.

Digitized by Google

man endlich, wie glaublich ist, noch Ablenkungen von einer *Viertelminute* unterscheiden, so würden die Röhrenlängen auf respective: 4,3; 2,1; 1,6 und 1 Meter zurückkommen, wenn man ein, zwei, drei oder vier rotirende Spiegel von 1000 Umgängen in der Secunde anwendete.

Alle diese Zahlen bezeugen die Möglichkeit des vorgeschlagenen Versuchs; alle zeigen, dafs die Ablenkungserscheinungen, bei Kenntnifs ihrer Ursache, ein entscheidendes Mittel werden, zwischen der Emissions- und der Undulationstheorie zu wählen. Vielleicht wird man es nicht ungern sehen, zu erfahren, dafs dasselbe Resultat durch Beobachtung eines einzigen Bildes erhalten werden könnte.

Zahlreiche Beobachtungen der veränderlichen Sterne haben mich gelehrt, dafs die Strahlen von verschiedener Farbe sich im Weltraum, und sehr nahe auch in der Atmosphäre, mit gleicher Geschwindigkeit bewegen. In der Annahme des Emissionssystems geht daraus nothwendig die Folgerung hervor, dafs die rothen Strahlen beim Durchgange durch eine Flüssigkeit weniger schnell gehen als die violetten, und genau im Verhältnifs der respectiven Brechungssinus, die einen gemeinschaftlichen Einfallssinus entsprechen. Auch das Undulationssystem verlangt einen Geschwindigkeitsunterschied zwischen den äufsersten Strahlen des Spectrums, aber im umgekehrten Sinne: es müssen die rothen Strahlen die schnellergehenden seyn.

Dieſs gesetzt, falle nun ein *Bündel weifsen Lichts* auf den rotirenden Spiegel durch eine Röhre voll *Schwefelkohlenstoffs*, einer Flüssigkeit von ungemeinem Dispersionsvermögen. Die rothen, violetten, orangen, gelben, grünen, blauen Strahlen werden nicht gleichzeitig am Spiegel anlangen; sie werden also ungleich abgelenkt; sie bilden also, nach ihrer Reflexion einen jener

irisirenden Streifen, welche die Physiker Spectra nennen. Bis so weit ist alles gemeinschaftlich bei beiden Lichttheorien; der Unterschied beginnt erst, wenn man auf die Ordnung der Farben achtet. Diese Ordnung wird umgekehrt seyn bei beiden Systemen. Um zu wissen, ob das Licht ein Körper oder eine Welle sey, braucht man also hier nur zu untersuchen, welche Lage das reflectirte Spectrum habe; man braucht nur zu untersuchen, ob das rothe Ende zur Rechten oder Linken liege, und zwar, wohl verstanden, je nach dem Sinne der Rotation des Spiegels.

Sey es, dafs man zu dem vorgeschlagenen Versuch elektrische Funken oder ein durch rotirende Blendungen abwechselnd verdecktes und aufgedecktes Licht anwende, so kann es doch geschehen, da sich ihre Aussendungen nicht auf Tausendstel einer Secunde reguliren lassen, dafs ein Beobachter, der mit einem Fernrohr von begränztem Gesichtsfeld in einer gegebenen Richtung nach dem Spiegel schaut, das Licht nur zufällig erblicke. Beeilen wir uns also hinzuzufügen, dafs wenn die Licht-Erscheinungen sehr oft, z. B. alle Secunden, wiederholt werden, indem man statt eines Spiegels ein rotirendes Prisma von 8 oder 10 Facetten rotiren läfst, viele und entscheidende Ergebnisse zu erhalten sind, wenn mehre Personen zugleich in verschiedenen Richtungen mit Fernröhren beobachten. Ich behalte mir vor, ein ander Mal das System von Versuchen auseinanderzusetzen, mit Hülfe dessen man, ohne die Himmels-Erscheinungen, die *absolute Geschwindigkeit* des Lichtes darthun und messen kann.

III. *Methode zur Untersuchung von Stahl, Stab- und Guſs-Eisen; von Berzelius.*

(Briefliche Mittheilung.)

Das Eisen wird so fein gepulvert als möglich, da die Operation in dem Maafse schneller geht als die Vertheilung gröfser ist.

Hierauf wird es mit einer Auflösung von Kupferchlorid digerirt, die mehr als hinreichend ist, um es in Eisenchlorür zu verwandeln. Bei einer Temperatur von etwa 50° ist diefs nach 24 Stunden geschehen, wenn nicht das Eisen in zu grofsen Stücken angewendet worden. Mittelst eines Glasstabes erkennt man leicht, ob noch harte Körner vorhanden sind. Die Flüssigkeit wird abgegossen und durch den Apparat filtrirt, der weiterhin beschrieben ist. Das zurückgebliebene, mit Kohle vermischte Kupfer wird mit neuem Kupferchlorid übergossen, diefsmal concentrirt und mit Salzsäure vermischt, und damit digerirt, bis das Kupfer in der Säure als Chlorür aufgelöst ist. Man darf die zurückgebliebene Kohle nicht durch Papier trennen, aus leicht begreiflichen Gründen. Die Trennung geschieht in folgendem Apparat:

In das ausgezogene Ende der Röhre AB [1]) legt man bei B eine zusammengedrückte Masse von Asbest, die vorher in Salzsäure gekocht, ausgewaschen und geglüht worden. Man kann statt des Asbests Platinschwamm benutzen, aber nicht mit derselben Sicherheit. Hierdurch wird die Auflösung filtrirt, und zuerst durch Salzsäure das Chlorür und darauf durch Wasser die Salzsäure ausgewaschen. Kommt es nun nicht auf die äufserste Genauigkeit an, so wird der Rückstand in einem Luftstrom getrocknet, der durch ein Chlorcalciumrohr gegangen ist, während die Masse in einem passenden Bad bis etwa

1) Siehe Fig. 1 Taf. I.

Digitized by Google

130° C. erhitzt wird. — Wenn das Gewicht der Röhre und des Asbests vorher bekannt sind, so erhält man jetzt durch die Wägung der Röhre das Gewicht des Rückstandes. Man nimmt alsdann so viel davon als man frei von Asbest erhalten kann, wägt, verbrennt die Kohle und analysirt den Rückstand.

Aber diese Bestimmung der Kohle ist niemals vollkommen richtig, denn 1) giebt diese Masse, wenn sie in der Röhre erhitzt wird, sowohl in Luft als auch in Sauerstoff immer Producte der trocknen Destillation, die beweisen, dafs sich eine Verbindung von Kohle und Wasserstoff, vielleicht auch mit Sauerstoff bildet, wenn die mit dem Eisen chemisch verbundene Kohle ausgeschieden wird; 2) condensirt dieselbe in ihren Poren Luft und Wasser mit einer solchen Kraft, dafs sie sich erwärmt, wenn man, nachdem sie im luftleeren Raume getrocknet ist, Luft zuläfst.

Man thut deshalb besser die zurückgebliebene Masse mit dem Asbest herauszunehmen, zuerst mit kohlensaurem Kali zu mischen, und sodann mit dem 30-, 40- bis 50fachen Gewichte von Kupferoxyd, und den Kohlengehalt zu bestimmen, wie bei einer organischen Analyse.

Der Rückstand von Stahl und Stabeisen läfst sich in derselben Röhre, in der er abfiltrirt worden, durch einen langsamen Strom von Sauerstoff verbrennen, der über Quecksilber aufgefangen wird, und aus dem man die Kohlensäure durch Kalihydrat absorbiren läfst, nach der in den Nachträgen zum 7ten Bande meines Lehrbuchs, S. 628, beschriebenen, verbesserten Methode. Auf diese Weise hat es sich ergeben, dafs *gepuddeltes* Eisen nur $\frac{1}{10}$ so viel Kohle enthält als Stabeisen auf gewöhnliche Weise in einem deutschen Frischfeuer bereitet.

Um andere fremde Bestandtheile zu bestimmen, bedient man sich der folgenden Methode:

AB [1]) ist eine Gasentwicklungsflasche, in deren Hals

1) Siehe Fig. 2 Taf. I.

eine starke konische Glasröhre CD luftdicht eingekittet. Ein ist, die wieder diese eingeschliffene Stöpsel E hat. Die Entwicklungsröhre FG tritt aus einem zweiten Tubus oben aus der Flasche. In dieser Flasche wird das Eisen in verdünnter Salzsäure aufgelöst, nicht weniger als 10 Grammen, ob bedarf man viel mehr. Das Gas wird durch die Röhre B geleitet, die ein etwas weitliches kaustisches Ammoniak enthält, dem salpetersaures Silber beigemischt ist. Um zu verhindern, daß beim, wenn der Flüssigkeit mit in die Höhe getrieben Theile des Gase folgen, ist bei F ein kleiner Pfropf von Baumwolle eingesetzt. Schwefel, Arsenik und allenfalls auch Phosphor werden in der nunmehrigen Weise in Verbindung während des langsamen Durchgangs des Gases aufgenommen. Man läßt die Lösung so lange in Berührung hen, daß mehrere Tage dazu gehören, und erwärmt mitlest die Flasche. Dabei erhält man immer eine kleine Fällung von Silber, die von ganz reinem Wasser nichts anderes als Kohlen-Silber zu seyn scheint. — Den Niederschlag in der Silberlösung bringt man mit heißem mit trockenem Wege mit Salpeter, und scheidet dann nach den gewöhnlichen Methoden Schwefel-, Arsenik- und Phosphor-Säure.

Die Lösung in der Flasche wird von dem Ungelösten abfiltrirt, und dieses auf Arsenik, Phosphor, Vanadin und Tellurde untersucht, einen Körper, welcher vorhergegangener Behandlung mit Königswasser, oder nach vorheriger Oxydation auf trockenem Wege mittelst Salpeter und kohlensaurem Natron, wobei indeß die Kieselerde nächter meist auch abgeschieden werden.

Die Auflösung wird oxydirt durch Salpetersäure, oder noch besser durch Sättigung mit Chlorgas, worauf das Thonerde ungelöst wird und in Schwefelsäure Bisulfat. Kali, das man in Ueberschuß zugesetzt wird. Die Auflösung wird abfiltrirt, der Niederschlag gewaschen, die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockne abge-

dunstet und mit Alkohol von 0,84 behandelt, der das Chlorblei zurückläfst. Den Rückstand der Alkoholsolution untersucht man auf Kalk, Alkali, Mangan und was er sonst enthalten mag. Das Chlorblei kann man durch Schwefelwasserstoff zerlegen und die Flüssigkeit untersuchen.

Den durch kohlensaures Bleioxyd erhaltenen Niederschlag behandelt man auf trocknem Wege mit kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron. Das nachher ausgezogene Alkali untersucht man auf Thonerde, Phosphorsäure, Arseniksäure und andere mehr.

Auf diese Weise kann schwerlich irgend ein bekannter Körper unentdeckt bleiben.

IV. *Beiträge zur organischen Chemie;*
von *C. Löwig und S. Weidmann in Zürich.*

I. Ueber das Anemonin.

Das Anemonin findet sich bekanntlich in dem Kraut verschiedener Anemonen, wie in *Anemone Pulsatilla, pratensis* und *nemorosa*. Dasselbe wurde von Hagen entdeckt (Crell's chemisches Journ. Bd. II S. 102) und besonders von Schwarz (Magaz. für Pharmac. Bd. X S. 193 und Bd. XIX S. 168) untersucht. Die Untersuchungen des Letzteren geben jedoch über die Natur dieser Substanz keinen Aufschlufs, und in den chemischen Werken wird das Anemonin in der Regel als ein festes flüchtiges Oel beschrieben. Die Untersuchung, welche wir mit diesem Stoffe vorgenommen, zeigt aber, dafs es zu den flüchtigen Oelen nicht gerechnet werden kann.

Das Anemonin bereitete uns Hr. Apotheker Hübschmann in Stäfa am Zürchersee auf die gewöhnliche Weise

durch Destillation des Krauts der *Anemone Pulsatilla*. Es war ausgezeichnet rein, und in den schönsten weifsen Blättern krystallisirt. Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

1) 0,284 Anemonin lieferten

0,571 Kohlensäure	=	0,1579 Kohlenstoff
0,112 Wasser	=	0,0124 Wasserstoff.

Darnach enthalten 100 Theile:

Kohlenstoff	55,60
Wasserstoff	4,36
Sauerstoff	40,04
	100,00.

2) 0,323 Anemonin lieferten:

0,640 Kohlensäure	=	0,1770 Kohlenstoff
0,123 Wasser	=	0,0137 Wasserstoff.

100 Theile enthalten demnach:

Kohlenstoff	54,80
Wasserstoff	4,24
Sauerstoff	40,96
	100,00.

Eine Analyse, welche vorgenommen wurde, um einen etwaigen Stickstoffgehalt zu finden, gab ein negatives Resultat.

Die erhaltenen Resultate führen zu folgender Formel, welche auch durch das Verhalten des Anemonins zu den Alkalien bestätigt wurde:

		Berechnet.
7 At. Kohlenstoff	535,045	55,05
6 - Wasserstoff	37,438	3,85
4 - Sauerstoff	400,000	41,16
	972,483	100,00.

Verhalten des Anemonins zu den Alkalien.

Wird das Anemonin mit einer Auflösung irgend eines Alkalis zusammengebracht, so wird es, besonders in der Wärme, schnell gelöst; in demselben Verhältnifs als die Lösung von Statten geht, verliert die Basis die alkalische Reaction, und zuletzt wird eine vollkommen neutrale Flüssigkeit gewonnen. In der Auflösung, welche eine gelbe Farbe angenommen, befindet sich anemoninsaures Alkali; aufser Anemoninsäure, welche jedoch nicht mit der Anemoninsäure von Schwarz verwechselt werden darf, wird bei der Einwirkung der Alkalien auf Anemonin kein anderes Product gebildet.

Anemoninsäure.

Die Anemoninsäure wurde auf folgende Weise gewonnen. Anemonin wurde mit einer Lösung von reinem Baryt zusammengebracht. Schon in der Kälte nimmt eine concentrirte Barytlösung eine gelbe Farbe an. Wird das Anemonin mit einer concentrirten Barytlösung gekocht, so bilden sich anfangs, so lange noch Baryt im Ueberschufs vorhanden ist, rothe Flocken, welche aus basisch anemoninsaurem Baryt bestehen; bei fortdauernder Einwirkung des Anemonins verschwinden die Flocken, und es entsteht eine gelbe Lösung von anemoninsaurem Baryt. Zusatz von Baryt erzeugt von Neuem den rothen Niederschlag, welcher durch Anemonin wieder zum Verschwinden gebracht wird.

In die Auflösung des Barytsalzes wurde so lange Kohlensäure geleitet, als noch ein Niederschlag gebildet wurde. Dadurch wurde das vorhandene basische Salz in neutrales verwandelt. Dieses wurde durch einfach essigsaures Bleioxyd zersetzt, und der entstandene voluminöse gelblichweifse Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und sorgfältig ausgewaschen. Die vom anemoninsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit reagirte ganz neutral, was als Beweis dienen kann, dafs das verwandte

Barytsalz gleichfalls ein neutrales gewesen. Das anemoninsaure Bleioxyd wurde mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach erfolgter Zersetzung wurde das Ganze bis zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs erwärmt, und dann die Auflösung der Anemoninsäure vom Schwefelblei abfiltrirt. Durch Verdunstung der Lösung der Anemoninsäure auf dem Wasserbade wurde dieselbe im reinen Zustande gewonnen.

Sie erscheint als eine spröde, durchscheinende, braune Masse, ohne krystallinisches Ansehen. Zerrieben liefert sie ein gelbes Pulver, welches rasch Feuchtigkeit aus der Luft annimmt, und dann eine rothbraune Farbe erhält. Die Anemoninsäure schmilzt bei 100° zu einer öligen Masse. Bei der trocknen Destillation entwickelt sie Dämpfe, welche Lackmus stark röthen, während ein schwarzer, kohliger Rückstand bleibt. In Wasser ist sie leicht löslich; die Auflösung besitzt einen stark sauren Geschmack, und treibt aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure mit Heftigkeit aus. In Weingeist ist sie schwierig löslich, und unlöslich in Aether. Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0,423 im Wasserbade getrocknete Säure gab

0,665	Kohlensäure	=0,1839 Kohlenstoff
0,195	Wasser	=0,0217 Wasserstoff.

Demnach enthalten 100 Theile:

Kohlenstoff	43,48
Wasserstoff	5,13
Sauerstoff	51,39
	100,00.

Diefs Resultat entspricht folgender Formel:

			Berechnet.
7	At. Kohlenstoff	535,045	44,71
10	- Wasserstoff	62,397	5,11
6	- Sauerstoff	600,000	50,18
		1197,442	100,00.

Das

Das Bleisalz, welches auf die schon angegebene Weise dargestellt wurde, gab im lufttrocknen Zustande folgende Resultate:

0,530 Bleisalz lieferte:

0,388 Kohlensäure	=	0,1073 Kohlenstoff
0,115 Wasser	=	0,0128 Wasserstoff.

Ferner gaben 0,446 dieses Salzes, auf einem Uhrglase verbrannt, 0,241 Bleioxyd.

100 Theile enthalten demnach:

Kohlenstoff	20,66
Wasserstoff	2,41
Sauerstoff	23,14
Bleioxyd	53,79
	100,00.

Diefs entspricht folgenden Atomverhältnissen:

			Berechnet.
7 At.	Kohlenstoff	535,045	20,25
10 -	Wasserstoff	62,392	2,42
6 -	Sauerstoff	600,000	23,29
1 -	Bleioxyd	1394,500	54,04
		2591,944	100,00.

Das Atomgewicht der Säure ist nach dem Versuche 1186 und nach der Rechnung 1197,4.

0,639 des luftleeren Bleisalzes verloren in einem Strom von trockner Luft bei einer Temperatur von 112° C. 0,028. 100 Th. verlieren demnach 4,38 Th. Diese Quantität entspricht genau 1 At. Wasser auf 1 At. Bleisalz. Die Rechnung erfordert einen Verlust von 4,33 Procent.

0,484 bei 112° getrockneten Bleisalzes gaben beim Verbrennen 0,272 Bleioxyd. 100 Th. enthalten also 56,20 Bleioxyd.

Das bei 112° getrocknete Bleisalz besteht daher aus:

		Berechnet.
7 At. Kohlenstoff	535,045	21,59
8 - Wasserstoff	49,918	2,01
5 - Sauerstoff	500,00	20,16
1 - Bleioxyd	1394,500	56,24
	2479,463	100,00.

Die freie Säure enthält demnach 1 At. Hydratwasser, und entspricht der Formel $C_7 H_6 O_5 + Aq$.

Die wasserfreie Säure besteht aus:

		Berechnet.
7 At. Kohlenstoff	535,045	49,34
8 - Wasserstoff	49,918	4,60
5 - Sauerstoff	500,000	46,06
	1084,963	100,00.

Das Atomgewicht der Säure ist nach dem Versuche 1087, und nach der Rechnung 1084,06; ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{2}$ ihres Sauerstoffgehaltes, oder 9,21. Bei der Bildung der Ammoniumsäure wird also vom Ammoniak 1 At. Wasser in seine Bestandtheile aufgenommen; dadurch entsteht die wasserfreie Säure, welche mit 1 At. Wasser das Hydrat und mit 1 At. Base die wasserfreien Salze bildet.

1 At. Ammoniak	$C_7 H_6 O_5$
1 - Wasser	$H O$
1 - Ammoniumsäure	$C_7 H_7 O_6$.

Ammoniumsaure Salze.

Die ammoniumsauren Salze scheinen nicht krystallisiren zu können, sie sind fast alle in Wasser löslich, dagegen unlöslich in Weingeist.

Ammoniumsaures Kali kann sowohl durch Auflösen des Ammoniums in reiner Kalilösung, als durch Sättigen der Ammoniumsäure mit kohlensaurem Kali erhalten wer-

den. Eine concentrirte Kalilösung giebt mit Anemonin in der Kälte eine braune Lösung; durch Kochen wird die Auflösung des Anemonins beschleunigt. Die Flüstigkeit wird ganz dunkelbraun und dickflüssig; im verdünnten Zustand erscheint sie braungelb. Wird die Lösung zur Trockne verdampft, so wird eine schwarzbraune Masse erhalten, welche sich leicht in Wasser, aber nicht in Weingeist löst.

Baryt verbindet sich, wie schon oben angegeben wurde, in zwei Verhältnissen mit der Anemoninsäure. Das neutrale Salz giebt beim Abdampfen eine gelbbraune Masse, welche sich in Wasser löst. Aus der wäfsrigen Lösung wird das Salz durch Weingeist in gelben Flokken niedergeschlagen.

Ammoniak wirkt in der Kälte nicht auf Anemonin; und selbst durch Kochen geht die Bildung der Anemoninsäure nur langsam von Statten. Im Anfange des Kochens wird das Anemonin zwar gelöst, aber beim Erkalten krystallisirt es aus seiner Lösung wieder unverändert heraus; nur durch fortgesetzte Digestion kann das Anemonin in Anemoninsäure verwandelt werden. Die Lösung des anemoninsauren Ammoniaks besitzt eine gelbe Farbe, und nach dem Abdampfen bleibt eine röthliche Masse zurück, welche, mit Kali zusammengebracht, augenblicklich Ammoniak entwickelt. Das anemoninsaure Ammoniak löst sich sehr leicht in Wasser, aber nicht in Weingeist. In hoher Temperatur wird es zersetzt.

Eine Auflösung von neutralem anemoninsauren Baryt oder Ammoniak giebt allein mit Bleioxyd-, Quecksilberoxydul-, Quecksilberoxyd- und Silberoxyd-Salz voluminöse gelblichweifse Niederschläge; mit anderen Salzen wird keine Reaction beobachtet.

Das Bleisalz besitzt, sowohl im gewöhnlichen als in dem bei 112° getrockneten Zustande, eine gelbe Farbe.

Verhalten des Anemonins zu den Säuren.

Zu den einzelnen Säuren verhält sich das Anemonin auf verschiedene Weise.

Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird das Anemonin durch längeres Kochen mit braungelber Farbe gelöst; beim Verdünnen und Erkalten krystallisirt kein Anemonin heraus, wenn das Kochen lange genug fortgesetzt wurde. Wird die Lösung im Wasserbade abgedampft und der Rückstand längere Zeit erwärmt, um die Salzsäure vollständig zu entfernen, so bleibt reine Anemoninsäure, mit allen oben angeführten Eigenschaften, zurück.

0,399 der erhaltenen Säure gaben:

0,628 Kohlensäure = 6,1736 Kohlenstoff
0,190 Wasser = 0,0211 Wasserstoff.

Auf 100 Theile berechnet:

Kohlenstoff	43,51
Wasserstoff	5,29
Sauerstoff	51,20
	100,00.

Starke Salpetersäure löst das Anemonin beim Kochen unter Entwicklung von Stickoxydgas auf. Wird das Kochen nicht lange fortgesetzt, so fällt beim Verdünnen der Lösung eine weifse Substanz in feinen Nadeln zu Boden. Eine Analyse derselben zeigt, dafs es noch unverändertes Anemonin war.

0,240 Substanz gaben:

0,479 Kohlensäure = 0,1313 Kohlenstoff
0,091 Wasser = 0,0101 Wasserstoff

100 Theile enthalten:

Kohlenstoff	54,71
Wasserstoff	4,11
Sauerstoff	41,18
	100,00.

Digitized by Google

Wird das Kochen mit der Salpetersäure längere Zeit fortgesetzt, so fällt beim Verdünnen mit Wasser kein Anemonin mehr zu Boden. Die Lösung bleibt farblos; beim Sättigen mit Ammoniak wird sie gelb. Wird sie mit Ammoniak gesättigt, so giebt sie mit Bleioxydsalz weifse Niederschläge. Ob durch Einwirkung der Salpetersäure auf Anemonin neben Kleesäure und anderen Producten auch Anemoninsäure gebildet werde, bleibt also dahin gestellt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Anemonin in der Kälte ohne Färbung auf. Beim Verdünnen mit Wasser fällt unverändertes Anemonin zu Boden. Wird die Lösung gekocht, so entwickelt sich schweflige Säure und die Masse färbt sich braun. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Anemonin nach längerem Kochen mit röthlichgelber Farbe gelöst. Wird diese Lösung mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und abgedampft, so bleibt als Rückstand eine dunkelgelbe Masse, welche keinen Baryt enthält, sich in Wasser nicht mehr vollständig löst und neutral reagirt. Diese Substanz ist weder Anemonin noch Anemoninsäure.

II. Ueber das Petersilienöl.

Auch dieses Oel wurde von Hrn. Hübschmann aus den Petersiliensaamen durch Destillation gewonnen. Es besitzt eine grünlichgelbe Farbe. Wird es mit Wasser destillirt, so zerfällt es in ein flüssiges Oel, welches überdestillirt, und in ein festes, welches in der Retorte zurückbleibt. Dieselbe Trennung läfst sich auch durch Destillation ohne Wasser bewerkstelligen.

Wird das Oel für sich einer Destillation unterworfen, so beginnt es bei 210° C. zu sieden. Der Siedpunkt steigt jedoch fortwährend, und in demselben Verhältnisse verdickt sich die Flüssigkeit; zuletzt gelangt man zu einem Punkt, bei welchem der Rückstand in

der Retorte zu einer festen Masse erstarrt, ohne dafs eine Zersetzung des Oels bemerkt wird. Das Oel, welches wir untersuchten, war nicht lange vor unseren Versuchen dargestellt worden.

Flüssiges Oel.

Wird bei der Destillation des gemischten Oels das Uebergehende in verschiedenen Perioden aufgefangen und die ersten Partien einer abermaligen theilweisen Destillation unterworfen, so wird zuletzt ein farbloses leichtflüssiges Oel gewonnen, welches leichter ist als Wasser, zwischen 160° bis 170° C. kocht, und den Petersiliengeruch in einem ausgezeichneten Grade besitzt.

1) 0,261 Substanz gaben:

0,824 Kohlensäure	= 0,2279	Kohlenstoff
0,278 Wasser	= 0,0309	Wasserstoff.

Demnach enthalten 100 Theile:

Kohlenstoff	87,28
Wasserstoff	11,84
	99,12.

2) 0,255 Oel gaben:

0,812 Kohlensäure	= 0,2245	Kohlenstoff
0,273 Wasser	= 0,0303	Wasserstoff.

100 Theile:

Kohlenstoff	88,04
Wasserstoff	11,88
	99,92.

Diese Analysen führen also zur Formel:

5 At. Kohlenstoff	88,46
8 - Wasserstoff	11,54
	100,00.

Dieses Oel ist also mit dem Terpenthinöl und Citronenöl isomerisch oder polymerisch. Eine Bestimmung

Digitized by Google

des specifischen Gewichts des Dampfes wurde versucht, führte aber zu keinem Resultate, weil sich das Oel sichtbar in der hohen Temperatur zersetzte.

Salzsaures Gas wird unter Wärmeentwicklung von dem Oele aufgenommen, zugleich nahm das Ganze eine Farbe an.

Das feste Oel.

Der in der Retorte zurückgebliebene feste Theil vom rohen Petersilienöl besafs eine braune Farbe, und hatte das Ansehen eines Harzes. Um das noch vorhandene flüssige Oel hinwegzunehmen, wurde der Rückstand in der Retorte mit Weingeist gekocht, in welchem der feste Theil nur schwierig löslich ist, und dann das Ganze mit Wasser vermischt. Der in Weingeist gelöste Theil des festen Oels fiel zu Boden, während der flüssige in Gestalt von Tropfen auf der Oberfläche schwamm. Das feste Oel wurde vom Wasser befreit und längere Zeit im Wasserbade geschmolzen. Nach dem Erkalten blieb eine braune, in dünnen Lagen durchscheinende, harzige, geruch- und geschmacklose Masse zurück. Alle Versuche, diese Substanz farblos zu erhalten, schlugen fehl; das Verhalten des gewöhnlichen Petersilienöls zum Wasser zeigt jedoch, dafs dieselbe in ihrem reinen Zustande farblos ist. Der feste Theil des Petersilienöls läfst sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen; bei einer höheren Temperatur wird es zerstört. Wird es mit Wasser übergossen, so läfst sich das Wasser abdestilliren, ohne dafs eine Spur mit den Wasserdämpfen übergeht.

1) 0,438 Substanz gaben:

1,322 Kohlensäure	=	0,3102 Kohlenstoff
0,311 Wasser	=	0,0345 Wasserstoff.

Digitized by Google

Demnach enthalten 100 Theile:

Kohlenstoff	70,82
Wasserstoff	7,88
Sauerstoff	21,30
	100,00.

2) 0,301 Substanz gaben:

0,767 Kohlensäure = 0,2121 Kohlenstoff
0,228 Wasser = 0,0253 Wasserstoff.
In 100 Theilen:

Kohlenstoff	70,27
Wasserstoff	7,84
Sauerstoff	21,89
	100,00.

Diese Analysen nähern sich der Formel $C_{14}H_{14}O_2$.

	Berechnet.
Kohlenstoff	69,66
Wasserstoff	17,38
Sauerstoff	22,76
	100,00.

Blanchet und Sell haben für den Peterselienkampher die Formel $C_{14}H_{14}O_4$ gefunden (Annalen, Bd. XXIX S. 134). Wird mit dieser Formel die des ersten Theils vom Peterselienöl verglichen, so liegt die Vermuthung nahe, dass durch Oxydation des letzteren der Kampher gebildet werde. Treten nämlich zu

$$C_{14}H_{14}O_4$$

hinzu:

$$O_2$$

$$C_{14}H_{14}O_6$$

so können entstehen:

$$C_{14}H_{14}O_6$$
$$H_2O$$
$$C_{14}H_{16}O_7.$$

III. Untersuchungen mit dem destillirten Wasser der Blüthen von *Spiraea Ulmaria*.

Wird das destillirte Wasser der Blüthen von *Spiraea Ulmaria*, welches durch öftere Cohobation erhalten wurde, einigemal mit reinem Aether geschüttelt, so verliert das Wasser, wenn der aufgelöste Aether durch mäfsige Erwärmung entfernt wird, vollständig seinen Geruch. Wird der abgeschiedene Aether mit einer verdünnten Kalilauge geschüttelt, so färbt sich diese augenblicklich gelb. Wird der Aether, nachdem er mit Kali behandelt war, verdunstet, so bleibt ein farbloses Oel zurück, welches sich ganz indifferent verhält, und den Geruch der Blüthen der *Spiraea* in einem ausgezeichneten Grade besitzt. Wird die alkalische Flüssigkeit mit etwas Phosphorsäure übersättigt und dann das Ganze einer Destillation unterworfen, so destillirt im Anfange ein flüssiges saures Oel über. Wenn der Inhalt in der Retorte anfängt fest zu werden, sublimiren lange Nadeln, welche sich im Retortenhalse condensiren; diese Nadeln besitzen ebenfalls saure Eigenschaften. Hieraus ergiebt sich, dafs im destillirten Wasser der *Spiraea Ulmaria* zwei Säuren und ein indifferentes Oel enthalten sind.

Das indifferente Oel.

Dieses Oel, welches im destillirten Wasser wenigstens in derselben Quantität enthalten ist, wie das saure, scheint aus zwei Oelen zu bestehen; wird es nämlich einer niederen Temperatur ausgesetzt, so gesteht ein Theil, während ein anderer flüssig bleibt. Der Geruch des Oels hat viel Aehnlichkeit mit dem des Honigs, und der Geruch des Wassers, welches durch Destillation der Spiräablumen erhalten wird, scheint hauptsächlich von diesem indifferenten Oele herzurühren. Um es zu entwässern, wurde es mehrere Tage auf Chlorcalcium gestellt.

1) 0,489 Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten:

1,261 Kohlensäure	=	0,3484 Kohlenstoff
0,446 Wasser	=	0,0496 Wasserstoff.

Diess beträgt auf 100 Theile:

Kohlenstoff	71,25
Wasserstoff	10,14
Sauerstoff	18,51
	100,00.

2) 0,304 Substanz gaben:

1,014 Kohlensäure	=	0,2804 Kohlenstoff
0,374 Wasser	=	0,0415 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	71,17
Wasserstoff	10,56
Sauerstoff	18,27
	100,00

was sinnlich genau mit der Formel $C_{12}H_{11}O_2$ übereinstimmt. Chlor wirkt mit Heftigkeit auf das Oel, es entweicht viele Chlorwasserstoffsäure, während eine dickliche, gräulich gefärbte, elastische Masse zurückbleibt.

Das saure Oel.

Das saure Oel ist bereits schon der Gegenstand einer chemischen Untersuchung gewesen (diese Annalen, Bd. XXXVI S. 383.). Was die physikalischen Eigenschaften dieses Oeles anbetrifft, welches wir vorläufig Spiraëlsäure nennen wollen, so beziehen wir uns auf das, was bereits in der früheren Abhandlung angegeben, und bemerken blofs, dafs der Siedpunkt des Oels zwischen 160° bis 170° zu liegen scheint, in gegenwärtiger Abhandlung wurden wir daher allein nur diesen chemische Verhältnisse behandeln. Wir waren in den Stand gesetzt unsere Untersuchung mit einigen Unzen Spiraëasure voran-

nehmen. Um sicher zu seyn, dafs die Spiräasäure frei war von indifferentem Oele, haben wir dieselbe zuvor an Kali gebunden, das Kalisalz zur Trockne verdunstet, mit Aether ausgewaschen, dann wieder durch Phosphorsäure abgeschieden und zuletzt längere Zeit auf Chlorcalcium gestellt. Die Verbrennung versuchten wir anfangs mit Kupferoxyd; sie gelingt aber nicht vollständig. Die Säure bildet nämlich im Anfang mit dem Kupferoxyd ein Salz, und verliert dadurch ihre Flüchtigkeit. Bei der späteren Verbrennung reicht der Sauerstoff des mit der Säure verbundenen Kupferoxyds nicht hin zur vollkommenen Verbrennung des Kohlenstoffs. Alle Verbrennungen wurden daher, wenn nicht ausdrücklich Kupferoxyd genannt ist, mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

1) 0,339 Substanz gaben:

0,830 Kohlensäure	=0,2295	Kohlenstoff
0,161 Wasser	=0,0179	Wasserstoff.

100 Theile enthalten:

Kohlenstoff	67,70
Wasserstoff	5,28
Sauerstoff	27,02
	100,00.

2) 0,340 Substanz lieferten:

0,832 Kohlensäure	=0,230	Kohlenstoff
0,161 Wasser	=0,0179	Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	67,68
Wasserstoff	5,27
Sauerstoff	27,05
	100,00.

Auf Atome berechnet:

Digitized by Google

			Berechnet.
13 At.	Kohlenstoff	993,60	67,69
12 -	Wasserstoff	74,88	5,10
3 -	Sauerstoff	400,00	27,21
1 At.	Spiräasäure	1468,54	100,00.

Bei Anwendung des Kupferoxyds zum Verbrennen wurden erhalten:

a) 64,74, *b*) 65,31, *c*) 65,87 Procent Wasserstoff.

Spiräasaure Salze.

1) *Spiräasaurer Baryt.* Dieses Salz wurde auf folgende Weise erhalten: Die Spiräasäure wurde in Wasser gelöst und mit starkem Barytwasser geschüttelt. Dabei wurde Sorge getragen, dafs die Säure in Ueberschufs vorhanden war. Der erhaltene gelbe Niederschlag wurde mehrmals bei abgehaltener Luft ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Dieses Salz ist in Wasser sehr schwer löslich; die Lösung besitzt eine hellgelbe Farbe.

1) 0,396 Barytsalz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:
0,570 Kohlensäure =0,1576 Kohlenstoff
0,107 Wasser =0,1188 Wasserstoff.

2) 0,460 Barytsalz gaben:
0,235 kohlensauren Baryt =0,182 Baryt.

Wird nun angenommen, was nach den neusten Versuchen von Fellenberg sehr wahrscheinlich ist, dafs beim Verbrennen des Bleisalzes mit Kupferoxyd kohlensaurer Baryt zurückbleibt, so würde die eben angegebene Quantität Barytsalz 0,0453 Kohlensäure =0,0120 Kohlenstoff zurückbehalten.

100 Theile Barytsalz enthalten demnach:

Kohlenstoff	42,95
Wasserstoff	3,00
Sauerstoff	14,48
Baryt	39,57
	100,00.

Digitized by Google

Berechnete Formeln.		Berechnet.
13 At. Kohlenstoff	993,66	40,99
12 - Wasserstoff	74,88	3,09
4 - Sauerstoff	400,00	16,49
1 - Baryt	956,88	39,43
	2425,42	100,00

oder:

13 At. Kohlenstoff	993,66	42,99
10 - Wasserstoff	62,40	2,70
3 - Sauerstoff	300,00	12,96
1 - Baryt	956,88	41,35
	2312,93	100,00.

Nach der zweiten Formel wurden 2,2 Proc. durch die Analyse zu wenig erhalten. Dagegen stimmen Kohlenstoff und Wasserstoff sehr genau mit der zweiten Formel überein, so dafs wohl mit Gewifsheit angenommen werden kann, dafs die Zusammensetzung der Säure im Barytsalz der Formel $C_{13}H_{10}O_3$ entspricht.

2) *Spiräasaures Bleioxyd.* Essigsaures Bleioxyd wurde mit saurem spiräasaurem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag, welcher entsteht, ist hellgelb und in Wasser unauflöslich. Das bei 100° getrocknete Salz wurde bei 160° längere Zeit mit einem Strom trockner Luft in Berührung gelassen. Dabei wurde kein Gewichtsverlust bemerkt.

1) 0,697 spiräasaures Bleioxyd, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten:

0,602 Kohlensäure = 0,1670 Kohlenstoff
0,107 Wasser = 0,119 Wasserstoff.

Dieſs beträgt für 100 Theile:

Kohlenstoff 23,96
Wasserstoff 1,71.

2) 0,201 Bleisalz auf einem Uhrglase verbrannt, hinterliefsen 0,125 eines Gemenges von metallischem Blei und Bleioxyd. Nachdem das Bleioxyd mit Essigsäure

ausgezogen war, blieben 0,091 metallisches Blei zurück, welche 0,098 Bleioxyd entsprechen. 0,201 Bleisalz enthalten demnach 0,132 Bleioxyd, und 100 Theile

Bleioxyd 65,67

100 Theile Bleisalz enthalten demnach:

Kohlenstoff	23,96
Wasserstoff	1,71
Sauerstoff	8,66
Bleioxyd	65,67
	100,00.

Nach Atomen:

			Berechnet.
13 At.	Kohlenstoff	993,66	25,20
10 -	Wasserstoff	62,40	1,58
3 -	Sauerstoff	300,00	7,61
2 -	Bleioxyd	2789,00	65,61
		4145,06	100,00.

3) *Spiräasaures Kupferoxyd.* Essigsaures Kupferoxyd wurde mit saurem spiräasauren Ammoniak gefällt. Der erhaltene Niederschlag ist grasgrün und in Wasser unlöslich. Das lufttrockne Salz erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust.

0,323 dieses Salzes wurden im Platintiegel verbrannt. Der Rückstand wurde mit Salpetersäure übergossen, abgedampft und wieder geglüht. Es blieben 0,085 Kupferoxyd, was auf 100 Theile 26,32 Th. Oxyd beträgt.

			Berechnet.
13 At.	Kohlenstoff	993,66	
10 -	Wasserstoff	62,40	
3 -	Sauerstoff	300,00	
1 -	Kupferoxyd	495,70	26,75
		1851,76.	

Wird frisch gefälltes Kupferoxyd mit einer Auflö-

sung der Spiräasäure geschüttelt, so entsteht ebenfalls ein grüner Niederschlag, welcher aber ein basisches Salz ist.

4) *Spiräasaures Silberoxyd.* Wird salpetersaures Silberoxyd mit saurem spiräasauren Kali gefällt, so entsteht ein hellgelber Niederschlag. Dieser wird aber schon während des Auswaschens grau und schwarz; nach einiger Zeit ist das Salz vollständig zersetzt. Wird das Silbersalz in einem Becherglase mit Wasser erwärmt, so tritt die Zersetzung augenblicklich ein; die Wandungen des Glases bedecken sich mit einem glänzenden Spiegel von metallischem Silber, die Flüssigkeit wird milchig und hellbraun, und selbst nach Wochen noch nicht klar. Gasentwicklung wird bei der Reduction nicht wahrgenommen.

Verhalten des Chlors zur Spiräasäure.

Das Verhalten des Chlors zur Spiräasäure ist verschieden, je nachdem es trocken mit der wasserfreien Säure in Berührung gebracht wird, oder auf eine wäfsrige Lösung derselben einwirkt.

Erste Chlorverbindung.

Wird trocknes Chlorgas mit der Spiräasäure langsam in Berührung gebracht, entweder indem das Chlorgas langsam über das Oel geleitet, oder indem das letztere in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche gebracht wird, so gesteht dasselbe nach einiger Zeit zu einer weifsen krystallinischen Masse, während Chlorwasserstoffsäure entweicht. Diese Substanz schmilzt weit unter 100° zu einem klaren gelblichen Oel, und sublimirt, etwas stark erwärmt, in langen, durchsichtigen Nadeln. In Weingeist und vorzüglich in Aether ist sie leicht löslich, aber unlöslich in Wasser. Durch freiwilliges Verdunsten der weingeistigen Lösung wird sie in ausgezeichnet schönen Krystallen gewonnen.

1) 0,316 Substanz gaben:

0,600 Kohlensäure =0,1659 Kohlenstoff
0,105 Wasser =0,0117 Wasserstoff.

100 Theile:

Kohlenstoff 52,50
Wasserstoff 3,68.

2) 0,304 Substanz gaben:

0,583 Kohlensäure =0,1611 Kohlenstoff
0,091 Wasser =0,0111 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 53,03
Wasserstoff 3,65.

3) 0,278 Substanz wurde mit concentrirter, vollkommen chlorfreier Kalilauge übergossen, abgedampft und geglüht. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt; es wurden 0,260 geschmolzenes Chlorsilber erhalten. Diese entsprechen 0,0642 Chlor; folglich enthalten 100 Theile:

Chlor 23,09.

4) 0,584 Substanz gaben 0,57 Chlorsilber =0,1441 Chlor oder 24,6 Procent Chlor.

5) 0,145 Substanz lieferten 0,113 Chlorsilber =0,0278 Chlor oder 24,6 Procent Chlor.

Die erhaltenen Resultate stimmen mit der Formel:

		Berechnet.
13 At. Kohlenstoff	993,66	52,36
10 - Wasserstoff	62,40	3,29
4 - Sauerstoff	400,00	21,03
2 - Chlor	442,65	23,32
	1898,71	100,00.

Diese Chlorverbindung verbindet sich mit den Salzbasen zu eigenthümlichen Salzen, welche gröfstentheils gelb gefärbt sind. Durch Säure wird die Chlorverbindung wieder unverändert abgeschieden. Das Kalisalz ist hellgelb und in Wasser ziemlich leicht löslich. Das

Ba-

Barytsalz besitzt ebenfalls eine gelbe Farbe, ist aber sowohl in Wasser als Weingeist schwer löslich.

Zur Bestimmung der Sättigungscapacität wurde das Barytsalz auf folgende Weise erhalten: Starke Barytlösung wurde mit der Chlorverbindung, welche jedoch in bedeutendem Ueberschufs angewandt wurde, längere Zeit gekocht und dabei die Luft sorgfältig abgehalten. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, einigemal mit Wasser, und dann mit Weingeist und Aether ausgewaschen.

0,484 Barytverbindung wurden in einem Platintiegel mit etwas Schwefelsäure übergossen, abgedampft und geglüht. Es blieben 0,244 schwefelsaurer Baryt zurück. welche 0,0801 Baryt entsprachen.

100 Theile Barytsalz enthalten danach 33,10 Baryt.

		Berechnet.
1 At. Chlorverbindung	1898,71	66,50
1 - Baryt	956,88	33,50
	2855,59	100,00.

Zuerst wurde zur Darstellung des Barytsalzes eine andere Methode versucht, welche aber gegen Erwarten eine ganz andere Verbindung lieferte. Die Chlorverbindung wurde mit einem Ueberschufs von Barytwasser behandelt, und das Ganze mit so viel Wasser verdünnt, dafs die Verbindung gelöst wurde. Zur Entfernung des überschüssigen Baryts wurde Kohlensäure in die Lösung gebracht, und der kohlensaure Baryt durch Filtration getrennt. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzten sich nach einiger Zeit kleine silberglänzende Krystalle ab, welche bei der Analyse folgende Resultate gaben:

1) 0,238 Substanz gaben

0,249 Kohlensäure = 0,0689 Kohlenstoff
0,039 Wasser = 0,0043 Wasserstoff.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	25,71
Wasserstoff	1,60.

2) 0,290 Substanz wurde mit Kalilösung übergossen, abgedampft und geglüht. Aus dem Rückstande wurde die Menge des Baryts und Chlors bestimmt. Es wurden erhalten 0,184 schwefelsaurer Baryt =0,1208 oder 41,66 Proc. Baryt. Ferner 0,111 Chlorsilber =0,0274 oder 9,45 Proc. Chlor. Diese Analysen nähern sich am meisten folgender Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
16 At.	Kohlenstoff	26,37	25,71
10 -	Wasserstoff	1,35	1,60
10 -	Sauerstoff	21,52	21,58
2 -	Chlor	9,54	9,45
2 -	Baryt	41,62	41,66
		100,00	100,00.

Dieses Salz könnte demnach auch als eine Verbindung betrachtet werden von 3 At. doppelt kohlensaurem Baryt +1 At. doppelt chlorspiräasauren Baryt.

6 At. doppelt kohlensaurer Baryt	C_6	O_{12} B_3
2 At. - chlorspiräasaur. Baryt	$C_{26}H_{20}O_8$	Chl_4B_1
2 At. Doppelverbindung	$C_{32}H_{20}O_{20}$	Chl_4B_4.

Werden die Salze mit alkalischer Basis einer höheren Temperatur ausgesetzt, so kommen sie bei einer Temperatur, welche weit unter der Rothglühhitze liegt, plötzlich in glühenden Flufs und verwandeln sich in Chlormetalle.

Zweite Chlorverbindung.

Wird eine wäfsrige Lösung der Spiräasäure mit kleinen Quantitäten Chlorwasser in Berührung gebracht, so entsteht die bereits beschriebene Verbindung, welche in

Digitized by Google

weifsen Flocken zu Boden fällt. Werden dieselben mit einem Ueberschufs von Chlor behandelt, so verlieren sie ihre weifse Farbe, werden anfangs gelb, und zuletzt roth und schwarz, während auch das Wasser eine röthliche Farbe annimmt. Eine vollständige Zerstörung der weifsen Verbindung ist uns jedoch niemals gelungen. Nachdem keine Einwirkung mehr zu beobachten war, wurde das überschüssige Chlor durch ein Paar Tropfen Ammoniak entzogen, und hierauf das Ganze mit Aether geschüttelt, welcher die neue Verbindung augenblicklich löste. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirt ein wenig von der ersten Verbindung heraus. Dieselbe ist zwar etwas gelb gefärbt; durch Waschen mit Weingeist und Wasser zwischen Filtrirpapier wurde sie ziemlich rein erhalten. Eine Analyse auf den Chlorgehalt gab 24 Proc. Chlor, ein Beweis, dafs diese Krystalle von der ersten Chlorverbindung nicht verschieden sind.

Nach Verdunstung des Aethers und Entfernung der ersten Chlorverbindung wurde eine rothe ölige Substanz erhalten. Sie wurde mehrmals in Aether und Weingeist gelöst, und durch öfteres Abdampfen und durch Krystallisation so viel wie möglich von der vorigen Verbindung geschieden. Eine vollständige Trennung glauben wir jedoch nicht erreicht zu haben.

Diese rothe Substanz hat ein dickflüssiges Ansehen, und ist bei 25° vollkommen flüssig. Sie besitzt einen stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch. In Kali ist sie mit dunkelrother Farbe löslich. Mit Baryt giebt sie eine etwas schwerlösliche Verbindung. Die Auflösung besitzt eine weinrothe Farbe. Sie ist in Aether und Weingeist leicht löslich; auch in Wasser ist sie mit rother Farbe, jedoch nur in geringer Menge löslich.

1) 0,474 Substanz gaben:

0,690 Kohlensäure	=	0,1908 Kohlenstoff
0,098 Wasser	=	0,0109 Wasserstoff.

100 Theile:

Kohlenstoff	40,25
Wasserstoff	2,30.

2) 0,406 Substanz gaben:

0,579 Kohlensäure = 0,1601 Kohlenstoff
0,091 Wasser = 0,0101 Wasserstoff.

100 Theile:

Kohlenstoff	39,43
Wasserstoff	2,48.

3) 0,279 gaben, mit Kali durch Glühen zersetzt, 0,419 Chlorsilber = 0,1034 Chlor, oder in 100 Theilen:

37,06 Chlor.

Den Analysen nähern sich folgende Formeln:

		Berechnet.
13 At. Kohlenstoff	993,66	42,69
8 - Wasserstoff	49,91	2,14
4 - Sauerstoff	400,00	17,17
4 - Chlor	885,30	38,00
	2328,87	100,00.

Die Abweichungen zwischen dem berechneten und gefundenen Resultate rühren ohne Zweifel von der Unmöglichkeit her, die erste Chlorverbindung vollständig abzuscheiden.

Möglich wäre auch, dafs die rothe Verbindung ein Gemenge wäre von:

$C_{13}H_9O_4Cl_3$ mit $C_{13}H_6O_4Cl_6$.

Verhalten des Broms gegen die Spiräasäure.

Durch Zersetzung der Spiräasäure durch Brom können drei verschiedene bestimmte Verbindungen hervorgebracht werden.

Erste Bromverbindung.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn trocknes Bromgas mit der Spiräasäure bei gewöhnlicher Temperatur lang-

sam zusammengebracht wird; oder wenn in ein mit Bromgas gefülltes Gefäfs Spiräasäure gebracht wird. Es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure, während eine weifse krystallinische Substanz gebildet wird. Die Verbindung ist in Weingeist und Aether leicht löslich, und kann aus diesen Lösungen in farblosen Nadeln erhalten werden. In Wasser ist sie unlöslich; bei ungefähr 100° schmilzt sie zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch gesteht.

1) 0,364 Substanz lieferten:

0,537 Kohlensäure =0,1474 Kohlenstoff
0,092 Wasser =0,0102 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 40,49
Wasserstoff 2,80.

2) 0,392 Substanz auf die schon mehrmals erwähnte Weise mit Kali behandelt, gab 0,382 Bromsilber =0,7604 oder 40,92 Procent Brom.

3) 0,449 Substanz gaben:

0,674 Kohlensäure =0,1864 Kohlenstoff.
0,116 Wasser =0,0129 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 41,00
Wasserstoff 2,85.

4) 0,466 Substanz gaben 0,440 Bromsilber =0,1847 oder 39,64 Procent Brom.

5) 0,360 Substanz gaben:

0,505 Kohlensäure =0,1864 Kohlenstoff.
0,097 Wasser =0,0108 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 38,78
Wasserstoff 3,00

6) 0,236 Substanz gaben 0,230 Bromsilber =0,0966 oder 40,93 Proc. Brom.

Das Material zu diesen Analysen wurde zu verschiedenen Malen bereitet. Die Verbindung zu den Analy-

Digitized by Google

sen 1. und 2. wurde mit der gröfsten Sorgfalt bereitet; die zu den Analysen 3. und 4., 5. und 6. enthielt ohne Zweifel eine kleine Spur der 2. Bromverbindung.

Auf Atome berechnet, ergiebt sich:

			Berechnet.	Gefunden.
13	At.	Kohlenstoff	993,66	40,34	40,49
10	-	Wasserstoff	62,40	2,56	2,80
4	-	Sauerstoff	400,00	16,42	15,79
2	-	Brom	978,31	40,18	40,92
			2434,37	100,00	100,00.

Mit den Salzbasen bildet die Bromverbindung ähnliche Salze wie die entsprechende Chlorverbindung; dieselben sind im Allgemeinen etwas dunkler gefärbt und schwer in Wasser löslich. Beim Erhitzen zeigen sie dieselbe Erscheinung.

Das Barytsalz wurde ganz auf gleiche Weise wie das der entsprechenden Chlorverbindungen dargestellt.

0,272 Barytsalz lieferten, mit Schwefelsäure behandelt, 0,059 schwefelsauren Baryt. Diefs entspricht 0,0387 oder 28,46 Procent Baryt.

				Berechnet.
1	At.	Baryt	956,88	28,21
1	-	Bromverbindung	2434,37	71,79
			3391,25	100,00.

Zweite Bromverbindung.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn die wasserfreie Säure in einem Becherglase mit etwas Brom übergossen und das Ganze im Wasserbade so lange erwärmt wird, bis die Bromwasserstoffsäure sich vollständig entwickelt hat. Gewöhnlich wird auf diese Weise ein Gemenge erhalten von der ersten und zweiten Bromverbindung. Sie entsteht gleichfalls, wenn die erste Verbindung mit etwas Brom gelinde erwärmt wird. Am rein-

Digitized by Google

sten und sichersten wird sie erhalten, wenn eine Auflösung der Spiräasäure in Wasser mit einer Auflösung von Brom in Wasser zusammengebracht wird. Es ist hiebei nur zu beachten, dafs die Bromlösung in kleinen Quantitäten zu der Spiräasäurelösung gesetzt, und Sorge getragen wird, dafs das Brom nie im Ueberschufs zugegen ist. Es scheidet sich sogleich eine weifse voluminöse Masse aus, welche die reine Bromverbindung ist.

Diese Verbindung schmilzt schon bei einer Temperatur von 60° bis 70°, und verflüchtigt sich bei stärkerer Erhitzung im Wasserbade vollständig. Bei Erkalten erstarrt sie zu einer gelblichweifsen krystallinischen Masse. Sie ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Aether und Weingeist, und kann durch Verdunstung in schönen Krystallen gewonnen werden.

0,621 Substanz lieferten:

0,739 Kohlensäure	=0,2043
0,114 Wasser	=0,0127

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	32,93
Wasserstoff	2,04.

2) 0,656 Substanz gaben 0,806 Bromsilber =0,3384 oder 51,50 Procent Brom.

3) 0,473 Substanz gaben:

0,572 Kohlensäure	=0,1582 Kohlenstoff
0,085 Wasser	=0,0094 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	33,45
Wasserstoff	1,98.

4) 0,656 Substanz gaben 0,806 Bromsilber =0,2494 oder 51,5 Procent Brom.

Ferner wurden erhalten, einmal 49,76 und ein ander Mal 48,57 Procent Brom.

Digitized by Google

Nach Atomen:

			Berechnet.
13 At.	Kohlenstoff	993,66	34,08
19 -	Wasserstoff	56,16	1,92
4 -	Sauerstoff	400,00	13,71
3 -	Brom	1467,46	50,29
		2917,28	100,00.

Auch diese Verbindung bildet mit den Salzbasen Salze, welche sich durch eine intensiv gelbe Farbe auszeichnen. Beim Erhitzen zeigen sie dieselben Verhältnisse, wie die vorhergehenden Verbindungen.

Das Barytsalz wurde wie das der ersten Bromverbindung bereitet. Durch Zersetzung des Barytsalzes auf die angegebene Weise wurden 24,93 Procent Baryt erhalten.

Das Barytsalz besteht daher aus:

			Berechnet.
1 At.	Baryt	956,88	24,69
1 -	Bromverbindung	2917,28	75,31
		3874,16	100,00.

Dritte Bromverbindung.

Wird die zweite Bromverbindung mit Brom längere Zeit dem Einfluſs des Sonnenlichtes oder der Wärme ausgesetzt, und das verdunstete Brom von Zeit zu Zeit ersetzt, oder wird dieselbe längere Zeit hindurch mit Bromwasser behandelt, so entsteht abermals Bromwasserstoffsäure und eine neue Bromverbindung. Diese Verbindung unterscheidet sich von der vorhergehenden durch die Schwerlöslichkeit in Weingeist und Aether, welche Eigenschaft zur Trennung von den übrigen Verbindungen benutzt werden kann. Auch ist sie unlöslich in Kali, und scheint überhaupt mit den Salzbasen keine Salze bilden zu können.

1) 0,388 Substanz lieferte:

0,271 Kohlensäure =0,0747 Kohlenstoff.

Die Bestimmung des Wasserstoffs ist mifslungen.

2) 0,212 Substanz gaben 0,339 Bromsilber =0,1423 oder 67,12 Proc. Brom. Das Atomverhältnifs zwischen Kohlenstoff und Brom ist wie 13 : 7. Vielleicht entspricht diese Verbindung der Formel $C_{13}H_5O_4B_7$?

Bei der Bestimmung des Broms wurde die Verbindung in eine Röhre über glühenden Kalk geleitet.

Verhalten der Spiräasäure zur Salpetersäure.

Wird die Spiräasäure mit einer nicht zu starken Salpetersäure mäfsig erwärmt, so verbinden sich beide Körper mit einander, ohne dafs eine Gasentwicklung oder sonstige Veränderung beobachtet würde. Beim Erkalten scheidet sich eine gelblichweifse krystallinische Masse aus. Dieser Körper ist in Wasser unlöslich; er löst sich aber in Weingeist, Aether und concentrirter Salpetersäure. Aus diesen Lösungen wird er durch Vermischen mit Wasser wieder unverändert niedergeschlagen. Er schmilzt schon weit unter 100° und läfst sich theilweise unverändert destilliren. Beim Erkalten der geschmolzenen Masse bilden sich nadelförmige Krystalle. Mit den Salzbasen giebt die Verbindung eigenthümliche Salze, welche beim Erhitzen explodiren. Säuren scheiden sie wieder unverändert aus:

1) 0,209 Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

0,395 Kohlensäure =0,1092 Kohlenstoff

0,077 Wasser =0,0085 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	49,86
Wasserstoff	3,88.

2) 0,450 Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

0,800 Kohlensäure =0,2212 Kohlenstoff

0,140 Wasser =0,0156 Wasserstoff.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	49,16
Wasserstoff	3,42.

3) 0,346 Substanz gaben im Liebig'schen Apparate (Messen des Stickstoffs nach dem Zurücktreten in die Verbrennungsröhre) 21,5 C.C. feuchtes Stickgas bei 18° und 0,727 Barometerstand. Diefs giebt 6,92 Proc. Stickstoff. Wird hiezu noch 1 Proc. Stickstoff gerechnet, so beträgt dessen Quantität 7,92.

4) 0,344 Substanz gaben 23 C.C. feuchtes Stickgas bei 19° und 0,728 Barometerstand. Diefs giebt 7,43 Proc. und nach der Correction 8,43 Proc. Stickstoffgas.

Diese Analysen stimmen für folgende Formel;

		Berechnet.	Gefunden.	
			1 und 3.	2 und 4.
C_{18}	993,66	48,90	49,86	49,16
H_{10}	62,40	3,07	3,88	3,42
O_8	800,00	8,71	7,92	8,43
N_2	177,04	39,32	38,34	38,99
	2033,10	100,00	100,00	100,00

und kann demnach durch die Formel $C_{13}H_{10}O_3+N_2O_5$ ausgedrückt werden. Die Verbindung wäre demnach eine Verbindung von 1 At. wasserfreier Spiräasäure + 1 At. Salpetersäure. Jedoch würde auch die Formel $C_{13}H_{10}O_4+N_2O_4$ passen.

Das Barytsalz der salpetersauren Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten: Sie wurde in verdünntem Barytwasser gelöst; aus der Lösung wurde der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure entfernt. Die vom kohlensauren Baryt getrennte rothgelbe Lösung wurde zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde wieder in Wasser gelöst, nochmals filtrirt, und abermals zur Trockne abgedampft. Es blieb ein rothgelbes, blättriges, krystallinisches Salz zurück, welches sich vollstän-

Digitized by Google

dig in Wasser auflöste. Es wurde vor der Analyse bei 100° ausgetrocknet.

0,481 Substanz gaben, mit Schwefelsäure behandelt, 0,240 schwefelsauren Baryt. Diese entsprechen 0,1575 oder 32,9 Proc. Baryt.

		Berechnet.
1 At. Baryt	956,88	32,00
1 - salpetersaurer Verbindung	2033,10	68,00
	2989,98	100,00.

Wird die Lösung des Barytsalzes mit Bleizuckerlösung zusammengebracht, so entsteht ein dunkelgelber Niederschlag. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit reagirt sauer.

0,262 Bleisalz, bei 100° getrocknet, gaben, bei Behandlung mit Schwefelsäure, 0,302 schwefelsaures Bleioxyd =0,2222 oder 84,73 Proc. Bleioxyd. Diefs entspricht der Formel:

		Berechnet.
9 At. Bleioxyd	12550,5	84,65
1 - salpetersaurer Verbindung	2033,1	15,35
	14583,6	100,00.

Theoretische Betrachtungen über die Zusammensetzung der Spiräasäure.

In der vorstehenden Abhandlung wurden die Resultate unserer Untersuchung über die Spiräasäure ohne alle theoretische Einmischung gegeben. Werden die Resultate mit denen verglichen, welche im 36sten Bande dieser Annalen, S. 383 bis 403, mitgetheilt sind, so ergiebt sich eine ziemliche Uebereinstimmung. Die Analyse des Oels, mit Kupferoxyd ausgeführt, lieferte damals 66,17 Proc. Kohlenstoff und 5,5 Proc. Wasserstoff, während durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 67,70 Proc. Kohlenstoff und 5,28 Proc. Wasserstoff er-

Digitized by Google

halten wurde. Aehnliche kleine Abweichungen zeigen sich auch bei den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Die Chlorverbindung, welche sich in der früheren Abhandlung beschrieben findet, so wie die Bromverbindung sind nämlich die gleichen, welche in gegenwärtiger als erste Chlorverbindung und erste Bromverbindung beschrieben sind. Damals wurden für die Chlorverbindung 50 Proc. Kohlenstoff und 23,05 Proc. Chlor erhalten; und gegenwärtig 52,3 Proc. Kohle und 23,09 Proc. Chlor. Aehnlich verhält es sich bei der Bromverbindung. Die salpetersaure Verbindung wurde in der früheren Abhandlung der Spiroilsäure beschrieben. Die Verbrennung mit Kupferoxyd gab früher 50,9 Proc. Kohle und 3,5 Proc. Wasserstoff, während die jetzigen Analysen 49,86 Proc. Kohle und 3,42 Proc. Wasserstoff geliefert haben. Die kleine Menge der salpetersauren Verbindung, welche früher zu Gebot stand, wurde durch die zwei Elementaranalysen, welche mit derselben vorgenommen, für den Kohlenstoff und Wasserstoff vollkommen verbraucht, und da ich von Hrn. Pagenstecher, dem ich diese Verbindung verdankte, die schriftliche Versicherung hatte, dafs sie stickstofffrei sey, so hielt ich den ganzen Verlust für Sauerstoff. Die ganze Veränderung, welche durch die neueren Untersuchungen in den früher angenommenen Formeln nöthig geworden ist, besteht darin, dafs ein Atom Kohlenstoff mehr angenommen werden mufs.

Wird nun die Frage aufgeworfen: wie ist die Spiräasäure zusammengesetzt? so versteht es sich von selbst, dafs sie sowohl als ein Hydrat einer Sauerstoffsäure, so wie als eine Wasserstoffsäure betrachtet werden kann, zwei Ansichten, welche überhaupt auf alle organische Säuren ausgedehnt werden können. Ja selbst bei den unorganischen Säuren suchte man die Ansicht geltend zu machen, nach welcher dieselben als Wasserstoffsäuren mit zusammengesetztem Radicale betrachtet werden. Die

einfacheren Verhältnisse in den unorganischen Verbindungen gestatten, was deren Zusammensetzung anbetrifft, eine leichtere Betrachtung, als die complicirten organischen Verbindungen. Wird angenommen, Schwefelsäurehydrat sey eine Wasserstoffsäure, so mufs das Radical derselben mit SO_4 ausgedrückt werden, die schwefelsauren Salze würden der Formel (R = Metall) $R + SO_4$ entsprechen, und SO_4 würde demnach dem Cyan analog zusammengesetzt seyn. Cyan verhält sich, in Beziehung auf seine Verbindungen, fast ganz wie Schwefel und Jod, übernimmt überhaupt die Rolle einer einfachen Substanz. Das Radical SO_4 läfst sich demnach auch mit einem einfachen Radical mit Jod oder Schwefel vergleichen. Nun aber giebt es wasserfreie Sauerstoffsäuren, z. B. die Jodsäure, Phosphorsäure etc. Das Radical der Jodsäure mufs aber analog der Schwefelsäure mit Jd_2O_6 und das des ersten Hydrats der Phosphorsäure mit Ph_2O_6 ausgedrückt werden. Die wasserfreie Jodsäure müfste dann als eine eigenthümliche Verbindung Jd_2O_5 betrachtet werden, welche durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff sich in das Radical der Jodsäure umwandle. Es müfste ferner angenommen werden, dafs bei der Bildung der wasserfreien Jodsäure 1 At. Sauerstoff vom Radical sich mit 2 At. Wasserstoff der Wasserstoffsäure zu Wasser vereinige. Das Gleiche gilt für die wasserfreie Schwefelsäure. Diese wenigen Betrachtungen zeigen, zu welchen gezwungenen Erklärungen Zuflucht genommen werden mufs, wenn die unorganischen Sauerstoffsäuren als Wasserstoffsäuren betrachtet werden sollen.

Bei den wirklichen Wasserstoffsäuren mit einfachem Radical befindet sich auf der einen Seite ein elektronegatives, auf der andern ein elektro-positives Element. Der saure Charakter der Wasserstoffsäuren steht im genauen Verhältnisse zu der elektro-negativen Natur des Radicals; je mehr dieselbe überwiegend ist über die elektro-positive des Wasserstoffs, desto stärker ist die saure

Digitized by Google

Natur der Säure; deshalb wird Schwefelwasserstoff durch Jod, Jodwasserstoff durch Brom und Chlor zersetzt. In diesen Zersetzungen wird das eine Radical durch das andere vollständig abgeschieden, und nur wenn das die Zersetzung bewirkende, nach vollbrachter Zersetzung mit dem bereits abgeschiedenen in Berührung kommt, verbinden sich beide Radicale mit einander. Bei der Wasserstoffsäure mit zusammengesetztem Radical tritt dasselbe Verhältnifs ein; eben so wie bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefelwasserstoff Chlorwasserstoff entsteht, wird dieselbe auch gebildet bei der Einwirkung auf Cyanwasserstoffsäure. Im ersten Falle aber wird Schwefel abgeschieden, im letzten hingegen bildet sich gleich bei der ersten Einwirkung des Chlors neben der Chlorwasserstoffsäure Chlorcyan; es wird nicht eine Spur von Cyan entwickelt. Aehnlich verhalten sich alle Cyanverbindungen bei ihrer Zersetzung durch Chlor, Brom oder Jod. Gäbe es kein Cyanquecksilber oder Cyansilber, so wäre vielleicht heute nicht das Cyan im reinen Zustande erkannt. In der Cyanwasserstoffsäure ist das Cyan als negatives Element zu betrachten; im Chlorcyan hingegen als elektro-positives. Die entsprechenden Verbindungen, welche Chlor und Wasserstoff mit dem Cyan bilden, können natürlich nur auf die Atomverhältnisse, aber nicht auf den chemischen Charakter der Verbindung bezogen werden; in letzterer Beziehung findet gerade das Umgekehrte statt wie in ersterer. Das Chlorcyan ist für eine der Chlorwasserstoffsäure entsprechende Säure anzusehen; in beiden verhalten sich Cyan und Wasserstoff als basische Körper. Aehnlich dem Chlorcyan verhält sich Brom- und Jodcyan. Chlorcyan wird durch Kochen mit Wasser zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Cyanursäure. Jodcyan erleidet keine Zersetzung; dagegen aber verbindet es sich mit Salzbasen und kann aus diesen Verbindungen durch

Zusatz von Säuren wieder unverändert ausgeschieden werden.

Bei der Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure durch Chlor verhalten sich Cyan und Wasserstoff elektro-positiv; die neuen Verbindungen sind sich daher auch in chemischer Beziehung gleich. Die Zersetzung erfolgt nicht durch Schwefel, weil derselbe keinen so grofsen chemischen Gegensatz darbietet wie das Chlor. Betrachten wir nun irgend eine organische Säure, z. B. die krystallisirte Weinsäure für eine Wasserstoffsäure, und nehmen wir vor der Hand die einfachste Formel $C_4H_4O_6+H_2$ an, so ergiebt sich aus dem bereits Gesagten, dafs das Radical $C_4H_4O_6$ so stark elektro-negativ seyn mufs, dafs die elektro-positiven Eigenschaften von H_2 bei weitem übersättigt werden. Die Weinsäure wird durch Chlor nicht zersetzt, was nur durch die Annahme erklärt werden kann, dafs die elektro-negative Natur des organischen Radicals $C_4H_4O_6$ mindestens der des Chlors das Gleichgewicht halte. Nach dieser Ansicht ist die Weinsäure eine Verbindung von 1 At. Radical mit einem doppelten Wasserstoff. In neuster Zeit wurde von Dumas und Liebig (Annal. XXXXII S. 447) die krystallisirte Weinsäure als eine Wasserstoffsäure betrachtet von 1 At. Radical mit 4 Doppelatomen Wasserstoff $=C_8H_4O_{12}+4(H_2)$. Nach dieser Formel mufs aber jedenfalls die Nichteinwirkung des Chlors sonderbar erscheinen, da, wie bekannt, ein Radical, welches mehre Atome eines anderen Körpers enthält, mit mehr oder minderer Leichtigkeit von denselben abzugeben vermag. Noch unwahrscheinlicher wird die Theorie der Wasserstoffsäuren, wenn das Verhalten des Chlors zu schwachen organischen Säuren berücksichtigt wird.

Die Baldriansäure besteht aus $C_{10}H_{18}O_3+Aq.$; als Wasserstoffsäure betrachtet, würde sie die Formel $C_{10}H_{18}O_4+H_2$ erhalten. Wird Tage lang Chlor durch

reine Baldriansäure geleitet, so wird kaum eine Spur von Chlorwasserstoffsäure entwickelt, selbst nicht einmal bei einer höheren Temperatur; die Säure bleibt unzersetzt. Niemand jedoch wird behaupten, wenn die sauren Eigenschaften der Baldriansäure berücksichtigt werden, dafs das Radical $C_{10}H_{18}O_4$ eine stärkere oder doch eben so starke elektro-negative Natur besitze wie das Chlor. Das negative Verhalten des Chlors erklärt sich jedoch sehr einfach, wenn die Baldriansäure für das Hydrat einer Sauerstoffsäure gehalten wird.

Ganz verschieden verhält sich die Spiräasäure; Chlor und Brom zersetzen sie schon bei der gewöhnlichen Temperatur, ja im Moment als sie damit in Berührung kommen, es bilden sich neben Wasserstoffsäuren eigenthümliche Chlor- und Bromverbindungen, welche von der Säure sich dadurch unterscheiden, dafs 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Chlor Brom vertreten sind. In der Chlorverbindung befinden sich 10 At. Wasserstoff; dieselbe Anzahl ist auch in den Salzen der Spiräasäure und in der Verbindung mit Salpetersäure enthalten. Wird die Spiräasäure als eine Wasserstoffsäure betrachtet, so erklären sich die genannten Erscheinungen sehr leicht. Bei der Zersetzung der Säure durch Chlor tritt dasselbe ein wie bei der Zersetzung der Blausäure; während auf der einen Seite Chlorwasserstoffsäure sich bildet, entsteht auf der andern eine neue Säure, welche die sauren Eigenschaften dem Chlor verdankt, weil sich das Radical der Spiräasäure elektro-positiv gegen das Chlor verhält. Das Radical wurde in der früheren Abhandlung Spiroyl genannt, welchem, nach den neueren Untersuchungen, die Formel $C_{13}H_{10}O_4$ entspricht. Die Verbindungsreihe ist nun folgende:

$C_{13}H_{10}O_4 + H_2$ = Spiroylwasserstoff
$C_{13}H_{10}O_4 + Chl_2$ = Chlorspiroyl (erste Verbindung)
$C_{13}H_{10}O_4 + Br_2$ = Bromspiroyl (erste Verbindung)

$C_{13}H_{10}O_4 + N_2O_4$ = salpetersaure Verbindung
$C_{13}H_{10}O_4 + K$ = Spiroylkalium

u. s. w.

Was die zweite Chlorverbindung, und die zweite und dritte Bromverbindung anbetrifft, so müssen diese als Zersetzungsproducte der ersten Verbindungen betrachtet werden.

Eine andere Frage ist, ob überhaupt ternäre Radicale angenommen werden können. Nach der früheren elektro-chemischen Ansicht glaubte man geradezu die Annahme von ternären Radicalen verwerfen zu müssen; nun aber existiren unzweifelhaft binäre Radicale, und den Anhängern der Meinung, dafs keine ternären Radicale existiren, bleibt es unbenommen, sich die drei Elemente binär gepaart mit einander verbunden zu denken. In einem organischen Radicale darf bei seinen Verbindungen auf die Zusammensetzung gar keine Rücksicht genommen werden. So lange sie eine Reihe von Verbindungen zu bilden vermögen, erscheinen sie als einfache Stoffe. Das Aethyl ist ein Radical, weil eine grofse Reihe von Verbindungen bekannt ist, in welchen der Körper C_4H_{10} enthalten ist. Wird dem Aethyl H_4 entzogen, so entsteht Acetyl, und durch Entziehung von H_6 geht es in Formyl über. Formyl, Acetyl und Aethyl verhalten sich in ihren entsprechenden Verbindungen gleich einem unorganischen Radicale. Aehnlich, wie dem Aethyl Wasserstoff entzogen werden kann, kann auch dem Spiroyl oder dem Chlorspiroyl durch Einwirkung von Chlor noch mehr Wasserstoff entzogen werden. Diese weitere Zersetzung spricht aber nicht gegen die Existenz des Spiroyls. An eine Beständigkeit der organischen Radicale im Sinne eines Elementarstoffes kann und darf natürlich nicht gedacht werden.

Dafs das Chlorspiroyl die Fähigkeit besitzt, sich mit den Salzbasen zu verbinden, kann, nach dem bereits Mitgetheilten, nicht auffallen. Das Spiroyl verhält sich zum

Chlor im Chlorspiroyl ähnlich wie der Sauerstoff. Wird in der Chlorsäure das Chlor für das Radical genommen, so muſs das Gleiche auch beim Chlorspiroyl der Fall seyn. Die Chlorspiroylsalze sind daher, besonders wenn noch auf den Sauerstoff im Spiroyl Rücksicht genommen wird, in gewisser Beziehung Sauerstoffsalze.

Wenn daher die Eigenschaften der Spiräasäure mit den allgemeinen Verhältnissen der bekannten Wasserstoffsäuren, und namentlich der Blausäure, verglichen werden, so ergiebt sich, daſs eine groſse Analogie stattfindet, und daſs daher die Annahme eines Radicals Spiroyl nicht zu den Ungereimtheiten gehört. Bis jetzt ist nur eine organische Verbindung bekannt, welche mit der Spiräasäure verglichen werden kann; diese ist der Salicylwasserstoff von Piria (*Compt. rend. VI, p.* 620). Diese Verbindung unterscheidet sich von der Spiräasäure nur durch 1 At. Kohlenstoff mehr; auch in seinen physikalischen Eigenschaften soll dieser Körper, was ich davon mündlich vernommen, sehr mit der Spiräasäure übereinkommen.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daſs jedoch die Spiräasäure auch als das Hydrat einer Sauerstoffsäure angesehen werden kann. Die Entstehung der Chlorverbindung läſst zwei Erklärungen zu: entweder wird das Hydratwasser zersetzt, so daſs der Sauerstoff und 1 At. Chlor sich mit der Säure vereinigen, oder es wird der Säure $C_{13}H_{10}O_3$ durch das Chlor H_2 entzogen, wodurch $C_{13}H_8O_3Cl_2$ gebildet werden, welche Verbindung das 1 At. Hydratwasser in sich aufnimmt. Nach der letzteren Erklärung würde die Bildung des Chlorspiroyls mit der Bildung des Chlorals aus dem Aldehyd übereinkommen. Ja selbst eine Vergleichung des Aldehyds mit der Spiräasäure liegt sehr nahe. Wenn jedoch im Allgemeinen das negative Verhalten sehr vieler organischer Säuren, und namentlich solcher, welche in ihren Eigenschaften mit der Spiräasäure übereinkom-

men, wie die Benzoësäure, Baldriansäure etc., gegen Salpetersäure und Chlor berücksichtigt wird, so möchte die Ansicht, dafs die Spiräasäure Spiroylwasserstoff sey, der andern, nach welcher sie als ein Hydrat erscheint, vorzuziehen seyn.

Die Brombenzoësäure von Peligot, welche durch Zersetzung des benzoësauren Silberoxyds mit Brom erhalten wird, kommt sowohl in Beziehung auf die Zusammensetzung als auf die Bildung nicht mit dem Chlorspiroyl überein, daher eine Vergleichung beider nicht recht stattfinden kann.

Was die zweite Säure anbetrifft, welche sich im destillirten Wasser der Blüthen der *Spiraea Ulmaria* vorfindet, so sind wir nicht im Stande über dieselbe referiren zu können, weil wir sie bis jetzt nur in sehr geringer Menge erhalten konnten. Sie ist weifs, sublimirt in langen Nadeln, ist im Wasser schwer löslich, und besitzt keinen auffallenden Geruch und Geschmack. Nach einer Elementaranalyse scheint sie sauerstoffreich zu seyn, wenn sie nicht, was sehr wahrscheinlich, Stickstoff enthält. Jedoch können wir bestimmt bemerken, dafs sie weder Benzoësäure noch Harnbenzoësäure ist.

Für diejenigen Chemiker, welche sich für die Spiräasäure interessiren, bemerken wir, dafs dieselbe im nächsten Jahre vom Hrn. Apotheker Hübschmann in Stäfa am Zürichersee in gröfserer Menge bereitet werden wird, und von demselben vom nächsten Juli 1839 käuflich zu beziehen ist, welcher bereits uns schon in dem verflossenen Sommer eine nicht unbedeutende Menge dieser interessanten Substanz bereitete.

Digitized by Google

IV. Ueber die Einwirkung des Chloräthérins auf Chlorkalium.

Wird eine weingeistige Auflösung von Chloräthérin (Oel des ölbildenden Gases) mit einer weingeistigen Auflösung von Schwefelkalium (erhalten durch Zersetzung des schwefelsauren Kalis durch Kohle) vermischt, und die Mischung in einer verschlossenen Flasche längere Zeit stehen gelassen, so scheidet sich nach und nach ein weifses Pulver ab. Zur vollständigen Zersetzung ist jedoch eine Zeit von 10 bis 14 Tagen nöthig. Der Niederschlag wurde von der überstehenden Flüssigkeit abfiltrirt und durch Auswaschen mit Wasser das anhängende Chlorkalium entfernt.

Im getrockneten Zustande erscheint die abgeschiedene Substanz als ein äufserst zartes, schwach gelblich gefärbtes Pulver. Es besitzt einen eigenthümlichen süfslichen Geruch, und ist in Wasser und Weingeist unlöslich. Es brennt mit blauer Flamme unter Entwicklung von schwefliger Säure, und schmilzt bei einigen Graden über 100° C. Wird es einer trocknen Destillation unterworfen, so fängt es an zu kochen, es entwikkeln sich brennbare Gase, und zugleich destillirt eine gelbliche Flüssigkeit über, welche schwefelhaltig ist; im Rückstand bleibt eine schwammige Kohle, welche noch etwas Schwefel enthält.

0,346 Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

0,327 Kohlensäure	=	0,0904 Kohlenstoff
0,148 Wasser	=	0,0164 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	26,13
Wasserstoff	4,74.

Die Bestimmung des Schwefels geschah auf folgende Weise: Eine gewisse Menge der Verbindung wurde, mit einem Gemenge von reinem salpetersauren Kali und kohlensaurem Kali innig vermischt, in eine Verbrennungs-

röhre gebracht, und an das Gemenge noch mehrere Zoll Salpeter und kohlensaures Kali gelegt. Die Verbrennung wurde wie bei einer organischen Analyse ausgeführt. Nach Vollendung der Operation wurde der Inhalt der Röhre in Wasser gelegt, mit Salzsäure übersättigt und die Schwefelsäure durch eine Lösung von Chlorbaryum gefällt. Die Verbrennung in einem Tiegel kann ohne einen Verlust an Schwefel nicht vorgenommen werden, und durch Salpetersäure oder Königswasser kann, wie sogleich gezeigt wird, der Schwefel nicht vollständig oxydirt werden.

0,233 Substanz gaben, auf die angegebene Weise behandelt, 1,188 schwefelsauren Baryt =0,1628 oder 69,87 Procent Schwefel.

100 Theile enthalten daher:

Kohlenstoff	26,13
Wasserstoff	4,74
Schwefel	69,87
	100,74.

Diese Verbindung entspricht demnach der Formel $C H_2 S$, oder, wenn das ölbildende Gas in derselben angenommen wird, der Formel $C_4 H_8 S_4$.

		Berechnet.
4 At. Kohlenstoff	305,74	26,37
8 - Wasserstoff	49,92	4,30
4 - Schwefel	804,66	69,33
	1160,32	100,00.

Das Schwefelkalium, welches zur Zersetzung des Oels des ölbildenden Gases angewandt wurde, war gröfstentheils Doppelt-Schwefelkalium; die Bildung des Schwefelätherins, wie wir diesen neuen Körper nennen wollen, besteht sehr einfach in einem gegenseitigen Austausch der Bestandtheile.

Digitized by Google

1 At. Chloräther	$C_4 H_8 Chl_4$	
2 - Doppelt-Schwefelkalium		$S_4 K_2$
	$C_4 H_8 Chl_4 S_4 K_2$	

bilden:

1 At. Vierfach-Schwefeläther	$C_4 H_8$	S_4
2 - Chlorkalium	Chl_4	K_2
	$C_4 H_8 Chl_4 S_4 K_2$.	

Wasser und Weingeist lassen sich über das Schwefeläther abdestilliren, ohne eine Veränderung oder Verflüchtigung zu veranlassen.

Kalilösung löst, wenn sie längere Zeit und im concentrirten Zustande mit dem Schwefeläther gekocht wird, nur sehr wenig auf, und beim Erkalten fällt das Aufgelöste fast vollständig wieder zu Boden. Während des Kochens backt das Schwefeläther zusammen, nimmt eine etwas gelbbraune Farbe an, erleidet aber sonst keine Veränderung, wie folgende Analyse zeigt, welche mit gut ausgewaschenem, zuvor mit Kali behandelten Schwefeläther vorgenommen wurde.

0,334 Substanz gaben:

0,321 Kohlensäure = 0,0888 Kohlenstoff
0,137 Wasser = 0,0152 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	26,59
Wasserstoff	4,55
Schwefel	69,86
	100,00.

Wird das Schwefeläther mit rauchender Salpetersäure behandelt, so findet eine sehr heftige Einwirkung statt. Es entweicht eine grofse Menge salpetrige Säure und Stickstoffoxyd, während Schwefelsäure und eine neue schwefelhaltige Säure gebildet werden. Bei Anwendung einer verdünnten Säure findet in dem ersten Momente keine Einwirkung statt, bald aber erwärmt sich das Ganze,

es findet eine lebhafte Gasentwicklung statt, während die Verbindung sich auflöst. Wird hierauf die klare Flüssigkeit zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure im Wasserbade abgedampft, so bleibt beim Erkalten eine strahlige krystallinische Masse, die von Schwefelsäure umgeben ist. Die krystallinische Masse ist eine neue Säure, und welche auch durch Behandlung des Schwefelätherins mit rauchender Salpetersäure gewonnen wird. Die neue Säure ist die Schwefelätherin-Schwefelsäure.

Schwefelätherin-Schwefelsäure.

Diese Säure wurde im reinen Zustande auf folgende Weise erhalten: Schwefelätherin wurde in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und die Lösung nach stattgehabter Reaction im Wasserbade abgedampft. Um die Salpetersäure vollständig zu entfernen, wurde der Rückstand in Wasser gelöst, abermals abgedampft und die Operation drei bis vier Mal wiederholt. Hierauf wurde der aus Schwefelsäure und Schwefelätherin-Schwefelsäure bestehende Rückstand in Wasser gelöst, und die erhaltene Lösung mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wurde abgedampft, der Rückstand wieder in Wasser gelöst und durch vorsichtiges Abdampfen und Krystallisirenlassen der reine schwefelätherinschwefelsaure Baryt gewonnen. Aus der Auflösung des schwefelätherinschwefelsauren Baryts wurde der Baryt durch Schwefelsäure vorsichtig gefällt, filtrirt und abgedampft. Die Säure krystallisirt in schönen weifsen Krystallen.

Sie besitzt einen stark sauren Geschmack, löst sich sehr leicht in Wasser, und wird weder durch Kochen noch durch Abdampfen zersetzt.

Das Barytsalz krystallisirt in weifsen Krystallen. Es löst sich leicht und vollständig in Wasser. Auf einer glühenden Kohle wird es zerstört, ohne zu verpuf-

fen. Bei der trocknen Destillation entweicht zuerst Wasser, dann brenzliche schwefel- und schwefligtsäurehaltige Producte, und im Rückstand bleibt schwefelsaurer Baryt, gemengt mit Kohle. Wird es mit Kalihydrat geschmolzen, so bleibt schwefelsaurer Baryt und schwefelsaures Kali zurück.

Die Menge des Baryts und des Schwefels wurde auf folgende Weise bestimmt: das Salz wurde mit Salpeter und kohlensaurem Kali geglüht, die geglühte Masse wurde mit Wasser behandelt, mit Salzsäure übersättigt und vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Chlorbaryum die übrige Schwefelsäure gefällt.

1) 0,697 Barytsalz gaben:

a) 0,429 schwefels. Baryt = 0,281 oder 40,32 Proc. Baryt

b) 0,608 schwefelsauren Baryt.

0,429 + 0,608 = 1,037 schwefelsauren Baryt = 0,1431 oder 20,53 Proc. Schwefel.

2) 0,495 Barytsalz gaben:

a) 0,312 schwefels. Baryt = 0,204 oder 41,3 Proc. Baryt

b) 0,449 schwefelsauren Baryt.

0,312 + 0,449 = 0,761 schwefelsauren Baryt = 0,105 oder 21,2 Proc. Schwefel.

3) 0,709 Barytsalz mit Kupferoxyd verbrannt gaben:

0,186 Kohlensäure = 0,0514 Kohlenstoff

0,114 Wasser = 0,0127 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	7,25
Wasserstoff	1,79.

4) 0,759 Salz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:

0,201 Kohlensäure = 0,0556 Kohlenstoff

0,114 Wasser = 0,0127 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	7,23
Wasserstoff	1,69.

100 Theile Barytsalz enthalten demnach:

	1 und 3.	2 und 4.
Kohlenstoff	7,25	7,33
Wasserstoff	1,79	1,67
Sauerstoff	30,11	29,45
Schwefel	20,53	21,20
Baryt	40,32	41,35
	100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht folgender Formel:

2 At.	Kohlenstoff	152,87	6,51
6 -	Wasserstoff	37,44	1,59
7 -	Sauerstoff	700,00	29,77
$2\frac{1}{2}$ -	Schwefel	502,91	21,41
1 -	Baryt	956,88	40,71
		2349,80	100,00.

oder:

1 At. schwefelsauren Baryt	O_3S	Baryt
1 - Halbschwefelätherin-Schwefels.	$C_2H_4O_3S_{1\frac{1}{2}}$	
1 - Wasser	H_2O	
	$C_2H_6O_7S_{2\frac{1}{2}}Ba.$	

Die rationelle Formel der Säure wäre demnach:

$$(C_2H_4S_{\frac{1}{2}})\dddot{S}+\dddot{S}H.$$

Um den Wassergehalt des Barytsalzes zu bestimmen, wurde dasselbe zuerst bei 100° und dann bei 140° einem Strom trockner Luft ausgesetzt. Es konnte jedoch kein Gewichtsverlust bemerkt werden. Wird das Barytsalz aber für sich erhitzt, so entwickelt sich noch vor der Zersetzung Wasser.

Bis jetzt ist keine Säure von ähnlicher Zusammensetzung bekannt. Die Salze dieser Säure scheinen alle in Wasser löslich zu seyn, wenigstens giebt eine Auflösung des Barytsalzes mit keinem anderen Salze, des-

sen Säure mit Baryt eine auflösliche Verbindung bildet, einen Niederschlag.

Wir finden noch nöthig zu bemerken, dafs es nicht möglich ist den Schwefel im Schwefelätherin vollständig durch Salpetersäure zu oxydiren.

Wird zur Darstellung des Schwefelätherins das rohe Chloräther in, wie es durch unmittelbares Zusammenbringen von Chlor und ölbildendem Gase erhalten wird, angewandt, so besitzt die vom Schwefelätherin abfiltrirte Flüssigkeit einen unangenehmen, dem Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruch. Wird sie mit Wasser vermischt, so fällt noch eine kleine Quantität Schwefelätherin zu Boden. Wird die Flüssigkeit einer Destillation unterworfen, so wird ein weingeistiges Destillat erhalten, welches sich nach einiger Zeit trübt und mit Wasser vermischt, einen sehr voluminösen Niederschlag giebt. Während der Destillation scheiden sich in der Retorte Oeltropfen ab nebst etwas Schwefelätherin. Nachdem ungefähr $\frac{4}{5}$ abdestillirt waren, wurde zum Rückstande in die Retorte Wasser gefügt und abermals, bis auf weniges, abdestillirt. Das erhaltene wäfsrige Destillat war milchig; beim Erkalten und in der Ruhe schied sich dieselbe Substanz, wie aus dem weingeistigen Destillat ab. Der Rückstand in der Retorte enthielt Chlorkalium, ein wenig Chloräther in und eine ölige Substanz, welche beim Erkalten erstarrte. Von der letzten Substanz konnten wir jedoch bei Wiederholung des Versuchs nur noch eine Spur erhalten.

Im reinen Zustande besitzt die leicht schmelzbare Substanz eine blafsgelbe Farbe; sie ist spröde und schmilzt schon weit unter dem Siedpunkte des Wassers zu einem gelblichen, durchsichtigen Oele. In höherer Temperatur wird sie zersetzt, und verbrennt, angezündet, mit blauer Schwefelflamme.

Digitized by Google

Bei der Analyse wurde der Schwefel durch den Verlust bestimmt.

1) 0,331 Substanz lieferten:

0,314 Kohlensäure = 0,0868 Kohlenstoff
0,177 Wasser = 0,0196 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	26,22
Wasserstoff	5,92
Schwefel	67,86
	100,00.

2) 0,440 Substanz gaben:

0,423 Kohlensäure = 0,1170 Kohlenstoff
0,210 Wasser = 0,0233 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	26,59
Wasserstoff	5,30
Schwefel	68,01
	100,00.

Auf Atome berechnet:

			Berechnet.
4 At.	Kohlenstoff	305,74	26,08
10 -	Wasserstoff	62,40	5,32
4 -	Schwefel	804,66	68,60
		1172,80	100,00.

Diese Verbindung kann als vierfach Schwefeläthyl $(C_4H_{10})S_4$ oder auch als eine Verbindung $(C_4H_8)S_3 + SH_2$ angesehen werden. Diese Schwefelverbindungen entstehen ohne Zweifel durch Zersetzung von chlorhaltigen Verbindungen, welche, aufser Chlorätherin, noch in der holländischen Flüssigkeit enthalten sind.

Die Versuche über die Einwirkung des Chloräthers auf die verschiedenen Verbindungen des Schwefels mit Kalium werden fortgesetzt.

Digitized by Google

V. *Ueber das Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs bei Analysen organischer Stoffe;* von *G. J. Mulder.*

(*Bullet. des scienc. phys. et naturell. en Néerlande*, *An.* 1838, *p.* 79. — Vom Hrn. Verfasser mitgetheilt.)

Das Verfahren, den Stickstoff in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten Apparat zu bestimmen, bei welchem man vor und nach der Verbrennung der mit Kupferoxyd gemengten organischen Substanz das Gas aufzeichnet, kann, durch einen in der Verbrennungsröhre zurückgebliebenen Antheil Kohlensäure einen Ueberschufs von Gas veranlassen. Hr. Liebig hat diesem glücklich abgeholfen, indem er in den Hintertheil der Röhre etwas Kalkhydrat bringt. Das Wasser, vom Feuer ausgetrieben, führt alle Gase in das Kali, und die Kohlensäure wird vollständig absorbirt.

Zu den Fehlerquellen, durch welche man zu wenig Gas bekommt, rechnet man vor allem die Bildung von Stickstoffoxyd, welches sich durch den Sauerstoff der Luft des Apparats in salpetrige Säure verwandelt, oder vielmehr die unmittelbare Bildung von salpetriger Säure, absorbirt vom Kali. In diesem Fall hat man einen doppelten Verlust, am Sauerstoff der Luft und am Stickstoff des verbrannten Körpers. Sehr lange Röhren, vorne mit metallischem Kupfer gefällt, reichen zur Vorbeugung dieses Uebelstandes hin, besonders wenn man bei der Verbrennung der Substanz sehr langsam verfährt.

Allein, wenn man das Kupfermetall vermehrt, erzeugt man eine andere Fehlerquelle, welche übrigens niemals ohne Einfluſs bleibt, wenn auch die Menge des Kupfers sehr gering ist. Erhitzt man nämlich Kupfer in der Luft, so absorbirt es Sauerstoff und oxydirt sich. Macht

man den Versuch in einem verschlossenen Apparat, so sieht man die Luftmenge sich vermindern, desto mehr, je gröfser die Kupfermenge ist, und je freieren Zutritt die Luft zum glühenden Kupfer findet.

Anlangend das Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs in geschlossenen Apparaten, so beginnt man damit, dafs man das Kupfer, vor der Verbrennung der organischen Substanz, in Berührung mit der Luft des Apparats zum Glühen bringt. Der Sauerstoff der Luft wird also absorbirt. Nach beendigter Verbrennung der Substanz tritt, so wie das Feuer ausgelöscht ist, die Luft wieder in die Verbrennungsröhre. Das Kupfer, noch dunkelglühend, absorbirt von Neuem Sauerstoff.

Obgleich es keinen Zweifel leiden kann, dafs diese Ursache einen grofsen Einflufs auf die Menge des nach Verbrennung einer organischen Substanz gemessenen Stickstoffs habe, so will ich doch einen Beweis davon geben.

Eine gewöhnliche Verbrennungsröhre wurde gefüllt mit zerkleinertem Kupfer und versehen mit einer Röhre zur Leitung des Gases in eine getheilte Glocke. Das Ganze war mit atmosphärischer Luft gefüllt. Bei 757^{mm},2 und 16°,5 C. befanden sich in dem ganzen Apparat 204 C. C. Luft. Die Röhre ward eine Stunde lang mit glühenden Kohlen umgeben. Nach dem Erkalten fand man bei 756^{mm},8 und 17°,5 C. einen Verlust von 2 C. C.

0,5 Grm. reinen Narkotins, gemengt, wie gewöhnlich, mit Kupferoxyd und Kupfermetall, wurden in die Verbrennungsröhre gebracht. Vor dem Versuch hatte man in dem Apparat 212,3 C. C. atmosphärischer Luft bei 773,7 und 16°,5 C. Nach dem Versuch an Stickstoff und atmosphärischer Luft 224,5 C. C. bei 773^{mm},7 und 16°. Bei 760^{mm},0 und 0° hat man also 23,90 C. C. Stickstoff in 1 Grm. Narkotin. Dieſs giebt in Gewicht 3,033 Procent. Nach Hrn. Liebig's Rechnung ist der von uns gefundene Stickstoffgehalt nur $\frac{4}{5}$ des wirklichen vom Narkotin. In zwei anderen Versuchen fand ich

2,439 und 2,736 Procent, während Hr. Liebig 2,51 fand.

Die Ursache dieses Unterschiedes ist vor allem der Sauerstoff der im Apparat enthaltenen Luft. Nachdem ich bei dem ersten der eben genannten Versuche das Gas aufgezeichnet hatte, erhitzte ich die Röhre abermals zum Glühen. Nach dem Erkalten fand ich 219,0 C.C. bei $773^{mm},7$ und $17^{o},5$, statt 224,5 C.C. Eine dritte Oxydation des Kupfers endlich hatte die Luft des Apparats in dem Grade verringert, dafs bei $772^{mm},6$ und 18° C. nur 215 C.C. Gas darin waren, oder 2,7 C.C. weniger als vor dem Versuch.

Ich übergehe die grofse Anzahl anderer Beispiele, die ich von dem constanten Effect der Oxydation des Kupfers in dem Apparat anführen könnte. Es wird mehr als hinreichend seyn, die Aufmerksamkeit auf eine Fehlerquelle hinzulenken, die man nur aus Zufall vergessen hat.

Der Weg, diesem Uebelstande abzuhelfen, wird sehr einfach. Man braucht nur den Apparat mit einem Gase zu füllen, welches sich weder mit dem Kupfer, noch mit einem Producte der Verbrennung der Substanz, noch mit dem Kali verbinden kann. Und dieses Gas ist ohne Zweifel der Stickstoff selbst.

Seit einiger Zeit schon fülle ich den ganzen Apparat mit reinem Stickstoff, und treibe die atmosphärische Luft aus. Um diesen Zweck zu erreichen, verfährt man am einfachsten wie folgt. An dem zu verschliefsenden Theil der Verbrennungsröhre zieht man eine Spitze aus und verschliefst diese vor der Lampe; dann wird die Röhre wie gewöhnlich gefüllt und zugerichtet. Nun bringt man ein zweites gebogenes Rohr, von der Form des ersten, welches an der Kaliröhre befestigt ist, ganz frei an, und leitet es durch das Quecksilber in die Glocke. An diese Röhre befestigt man eine mit Stickstoff gefüllte und mit einem Hahn versehene Blase. Nachdem man

sich überzeugt, dafs alle Theile des Apparats hermetisch verknüpft sind, öffnet man die Spitze der Verbrennungsröhre und stellt die Glocke so tief wie möglich. Die Blase gelinde zwischen der Brust und dem Arme drükkend, öffnet man den Hahn; das Quecksilber sinkt darauf in der Glocke. Während man die Blase ganz regelmäfsig drückt, damit die Luft des Apparats sich nicht mit dem in der Blase enthaltenen Stickstoff mische, zieht man mit der anderen Hand die Glocke fast bis zu Ende in die Höhe. Wenn man den Hahn verschliefst und die Glocke sanft niederdrückt, strömt die Luft zur offenen Spitze heraus. Wenn die Glocke ganz herunter ist, öffnet man aufs Neue den Hahn der Blase und so fort. Wiederholt man diese Erneuerung des Gases 10 bis 12 Mal mit etwas Geduld, so behält man nur Spuren von Sauerstoff in dem Apparat. Endlich verschliefst man die Spitze durch die Löthrohrflamme.

Um die Blase von der Röhre abzuschliefsen, darf man sich nicht auf den Hahn verlassen. Man weifs aus Erfahrung, dafs ein Hahn, der heute dicht verschlossen ist, es morgen oft nicht mehr ist, ohne dafs sich davon die Ursache angeben läfst. — Man senkt das Rohr so weit, dafs es sich mit Quecksilber füllen kann; von diesem Moment an, wo die äufsere Luft durch eine Quecksilbersäule getrennt ist, kann man die Blase mit dem Hahne ablösen und die äufsere Oeffnung der Röhre durch ein Stück Kautschuck verschliefsen.

Nachdem man sich nochmals überzeugt, dafs der Apparat wohl verschlossen ist, läfst man das Ganze noch 4 bis 6 Stunden in Ruhe, damit sich das Kupferoxyd mit Wasserdämpfen sättigen könne, wenn es erlaubt ist, von einer geringfügigen, aber doch sichtbaren Absorption so zu sprechen [1]). Dann führt man die Verbrennung wie gewöhnlich aus.

1) Wenn auch der Stickstoff trocken eingeführt ist, absorbirt das Kupferoxyd doch einige Wasserdämpfe aus der Kalilauge. Man mufs

Der Apparat zu dieser Art von Analyse läfst sich vielfach abändern. Gewöhnlich gebrauche ich ein sehr weites, horizontal liegendes Rohr und fülle es mit Stükken von Kalihydrat; damit die Kohlensäure rasch absorbirt werde, biege ich die Röhre an beiden Enden in die Höhe und fülle sie zur Hälfte mit einer vollkommen gesättigten Kalilauge, so dafs sie die Kalistücke nicht lösen kann. Das der Verbrennungsröhre zugewandte Ende dieser Röhre ist sehr weit, um die Entweichung des Gases aus der Verbrennungsröhre und seine Vermengung nach beendigter Verbrennung zu erleichtern. Die Verbindungsröhren bestehen aus Kautschuck, um welche noch ein dünner Kautschuckstreifen gewickelt ist. Dieser Streifen giebt den Kautschuckröhren, die an heifsen Stellen angewandt werden sollen, mehr Stärke. Uebrigens wird der Einfluſs der strahlenden Wärme auf die erste Kautschuckröhre merklich vermindert durch einen Schirm, den man in einigem Abstande von dem kleinen Ofen aufstellt; so kann man ein und dasselbe Kautschuckrohr 20 Mal anwenden.

Die Regeln zur Erlangung guter Resultate bei der Bestimmung des Stickstoffs organischer Substanzen sind bereits von den geschicktesten Chemikern gegeben und bedürfen also keiner Wiederholung. Ich will daher blofs zwei Beispiele hinzufügen, die den Nutzen des Stickstoffs bei der Bestimmung des Stickstoffs erläutern werden.

I. 0,800 getrockneten Narkotins gaben: Stickstoff im Apparat vor dem Versuch 102 C.C. bei 758^{mm},5 und 20° C. — Stickstoff nach dem Versuch 122 C.C. bei 762^{mm},2 und 20°,75 C. Hienach sind in 100 Narkotin 2,98 Stickstoff.

II. 0,277 wasserfreien Amygdalins gaben: Stickstoff

daher das Ganze einige Zeit in Ruhe lassen, damit die Spannung des Wasserdampfs vor und nach dem Versuch nahe dieselbe sey im Apparat.

stoff vor dem Versuch 27,5 C.C. bei 763^{mm},5 und 20°,5. Nach dem Versuch 34 C.C. bei 763^{mm},2 und 17°,5 C. Demnach sind in 100 Amygdalin 2,80 Stickstoff.

Ich habe diese beiden Substanzen als Beispiele gewählt, weil sie wenig Stickstoff enthalten, und deshalb besonders geeignet sind, den Nutzen des Stickstoffs bei der Bestimmung des Stickstoffs zu erweisen.

VI. *Ueber die Spannkraft einiger condensirten Gase; vom Dr. R. Bunsen in Cassel.*

Bei einer Untersuchung über die ungleichförmige Ausdehnung der Gase in der Nähe ihres Condensationspunktes, welche mich einige Zeit beschäftigt hat, bot sich die Nothwendigkeit dar, das specifische Gewicht der coërcibelen Gase durch ein genaueres Verfahren, als das bisher befolgte, zu bestimmen. Ich habe mich dazu einer Methode bedient, welche einer Schärfe und Genauigkeit fähig ist, wie sie bisher nur bei festen und tropfbarflüssigen Stoffen erreichbar war. Sie gründet sich auf den Umstand, dafs die Unsicherheit, welche die Gewichtsbestimmung gröfserer Gasvolumina mit sich bringt, leicht vermieden werden kann, wenn man sie nach der Condensation in tropfbarflüssiger Gestalt der Wägung unterwirft, und darauf in einem grofsen, mit Barometern versehenen lufleeren Ballon, behufs ihrer Raumbestimmung, eintreten läfst. Die Natur einer solchen Untersuchung machte es nothwendig, sowohl die Spannkraft der bei den Beobachtungen benutzten Gase, als auch den Widerstand der sie einschliefsenden Glasröhren einer vorgängigen Prüfung zu unterwerfen, deren Resultate die nachstehende Arbeit enthält, die, ursprünglich nur zu meiner eigenen Belehrung bestimmt, und keineswegs mit aller der Schärfe ausgeführt, deren die dabei befolgte

Digitized by Google

Methode fähig ist, doch vielleicht aus dem Grunde einer weiteren Mittheilung nicht unwerth ist, weil sie einen höheren Grad von Genauigkeit darbietet, als die älteren über diesen Gegenstand vorhandenen Beobachtungen. Zur Messung des Widerstandes der bei den Beobachtungen benutzten Glasröhren habe ich mich, in Ermanglung einer hydraulischen Presse, eines sehr einfachen Verfahrens bedient, das auch in anderen Fällen eine vortheilhafte Anwendung finden dürfte. Es wurde nämlich ein oben zugeblasenes, in hundert Theile getheiltes, unten durch einen Quecksilberfaden verschlossenes Thermometerröhrchen in die zu prüfende Röhre gebracht, diese darauf vor der Lampe zu den feinsten Spitzen auf beiden Seiten ausgezogen, vollständig mit Wasser gefüllt, und endlich an den feinen Spitzen mit dem Löthrohr hermetisch verschlossen. Bei der Behandlung der auf diese Art vorgerichteten Röhren in einem, allmälig bis zu 100° erhitzten Wasserbade liefs sich leicht durch die Ausdehnung des Wassers ein Druck von 150 Atmosphären erzeugen. Das Zerspringen der Röhren durch solche, mehr als hundert Atmosphären betragende Pressungen erfolgt gewöhnlich in unzählig vielen parallel laufenden Längsrissen, und ist, besonders wenn man das zur Erhitzung dienende Wasserbad auf eine harte Unterlage stellt, von einem durchdringenden Geräusche begleitet. Da der Versuch ohne alle Gefahr angestellt werden kann, eignet er sich sehr gut dazu, um in Vorlesungen die durch die Ausdehnung des Wassers beim Erwärmen oder Gefrieren hervorgebrachten mechanischen Wirkungen zu versinnlichen. Als Beispiel mag die Prüfung einer Glasröhre von der Stärke, wie sie bei den nachstehenden Versuchen benutzt wurden, dienen.

Innerer Durchmesser der Glasröhre	11,2 Mm.
Dicke der Wandung	1,9 Mm.
Stand des Manometers vor dem Erwärmen	100
Stand des Manomet. vor d. Zerspringen des Rohrs	1,2.

Die Röhren von den angegebenen Dimensionen ertragen daher einen Druck von $\frac{100}{1,2}$, oder ungefähr 80 Atmosphären.

Wer sich mit ähnlichen Versuchen beschäftigt hat, dem wird ein so bedeutender Widerstand des Glases, der bei engeren Röhren über 200 Atmosphären betragen kann, vielleicht auffallend erscheinen. Auch ich habe die Erfahrung gemacht, dafs solche Röhren, obgleich sie bei dieser Prüfung einen Druck von 30 Atmosphären ertrugen, dessenungeachtet durch die sich kaum auf 4 Atmosphären belaufende Spannkraft der condensirten schwefligen Säure zersprengt wurden. Diese Erscheinung tritt aber nur dann ein, wenn ein solcher geringer Druck Jahre lang auf das Glas gewirkt hat, und beweist mithin nur, dafs die Elasticitätsgränze des Glases, gleich wie die aller übrigen Körper, nicht allein von der Gröfse des Drukkes, sondern auch von der Dauer der Zeit abhängig ist, während welcher er wirkt. Untersuchungen dieser Art erfordern daher einige Vorsicht, die besonders dann zu beobachten ist, wenn man mit Stoffen experimentirt, die zur Ausscheidung nicht coërcibeler Gase Veranlassung geben, wie z. B. mit feuchtem condensirten Chlorgase, welches das Wasser im Lichte auf die Art zersetzt, dafs Sauerstoff unter Bildung von Chlorwasserstoff frei wird.

Wenden wir uns nun zu der Beschreibung des bei den Versuchen benutzten Apparates: *A A* Fig. 1 Taf. II ist ein Kasten von Weifsblech, gegen 20 Zoll lang, 5 Zoll hoch und 4 Zoll breit, zur Aufnahme der Kältemischung bestimmt. *b b b* ein auf beiden Seiten ausgezogenes Glasrohr, mit eingeschlossenem Manometer, zur Aufnahme des condensirten Gases dienend. *c c c* Apparat zum Darstellen und Trocknen des Gases. Fig. 2 Taf. II das oben verschlossene, bündelförmig neben einander gebogene, als Manometer dienende Thermometerrohr, fast 3 Fufs lang, mit auf das Glas geritzter Thei-

lung, auf das Sorgfältigste in seiner ganzen Länge calibrirt, und unten durch ein kleines Röhrchen α mit Quecksilber gesperrt. Dieses zum Absperren bestimmte Röhrchen ist so weit mit Quecksilber gefüllt, dafs das Niveau darin nur um einige Linien sinkt, während der Index die ganze Länge des Manometers durchläuft. Die Oeffnung des Manometerrohrs erhält sich bei jedem Stande des Index unter dem Quecksilberniveau in diesem aufgesteckten Röhrchen, wodurch das Eindringen des condensirten Gases in das innere, zur Messung dienende Luftvolum des Manometers so vollständig verhindert wird, dafs der Index selbst nach jahrelanger Benutzung des Apparats bei derselben Temperatur auf denselben Stand zurückkehrt. Bei dem Einbringen des Quecksilberfadens mufs das Quecksilber in dem kleinen aufgesteckten Röhrchen ausgekocht, und jede Unterbrechung des Quecksilberfadens durch Luftbläschen sorgfältig vermieden werden. β kleine, mit Terpenthinöl in die Glasröhre gebohrte Oeffnung, um den freien Luftzutritt auf der Oberfläche des Quecksilbers herzustellen.

Der Gebrauch dieses Apparates ist leicht verständlich: Man entwickelt das Gas aus der Retorte *c*, füllt dann den Kasten *AA* mit der Kältemischung an und bewirkt die Condensation in der Röhre *bbb*. Der Gasentwicklungsapparat wird nun entfernt, die Spitze *b* mit dem Löthrohr verschlossen und das Condensationsrohr aus der Kältemischung entfernt. Nachdem man darauf durch gehörige Neigung des längeren Röhrenschenkels die Flüssigkeit in der ganzen Länge des Manometers so lange im Kochen erhalten hat, bis der Stand desselben unverändert bleibt, senkt man das Rohr abermals in die Kältemischung ein, und verschliefst gleichzeitig mit dem Löthrohr die andere noch offene Spitze desselben ebenfalls. Ist gleichzeitig der Barometerstand beobachtet, und durch einen besonderen Versuch der Kochpunkt des condensirten Gases ermittelt, so sind alle Elemente zur Be-

Digitized by Google

stimmung der Spannkraft gegeben, wenn man das eingeschlossene Manometer bei verschiedenen Temperaturen beobachtet. Es ist indessen nothwendig noch eine kleine Correction mit in Rechnung zu ziehen. Bei der geringen Weite des Manometerrohrs findet nämlich eine bebeutende Depression am Quecksilberindex statt. Um diese zu messen, wurde das getheilte Manometerrohr, so lange es noch auf beiden Seiten offen war, dicht an der Wandung eines mit Quecksilber gefüllten Glascylinders eingesenkt, und der Stand des eingetretenen Quecksilberfadens unter dem äufseren Niveau beobachtet. Der Fehler der Depression wird auf diese Art durch eine drükkende Quecksilbersäule repräsentirt, welche der beobachteten Niveaudifferenz entspricht. Bezeichnet man diese Depression durch d, den vor dem Versuche, bei der Temperatur τ und dem Barometerstande P, beobachteten Manometerstand durch V, die verschiedenen Manometerstände, beobachtet bei den Temperaturen t, durch v; den bei dem Zuschmelzen des Condensationsrohres beobachteten Barometerstand durch P', so ergiebt sich die Spannkraft der condensirten Gase, bei der Temperatur t, durch die leicht zu entwickelnde Gleichung:

$$\frac{PV(P'-d)(1+0{,}00375\,t)}{P'v(1+0{,}00375\,\tau)}+d=p.$$

Sie gilt natürlich nur für die Fälle, wo die atmosphärische Luft aus dem Condensationsrohre, durch Kochen der darin befindlichen Flüssigkeit, ausgetrieben worden ist.

Zu den Versuchen diente zunächst nur das Gas des Cyans, Ammoniaks und der schwefligen Säure. Das erstere wurde aus scharf getrocknetem Cyanquecksilber bereitet, und in einer Mischung von Chlorcalcium und Schnee verdichtet. Schon bei einer Temperatur von $-25°$ C. bis $-30°$ C. wird es flüssig, und gefriert einige Grade darunter zu einer eisähnlichen Masse von strahligem Gefüge, welche das Condensationsrohr leicht verstopft, und

Digitized by Google

daher von Zeit zu Zeit geschmolzen werden mufs. Die Depression im Manometer betrug $0^m,020$; der Kochpunkt in einer langen Glasröhre mit dem Quecksilberthermometer bei $0^m,75$ Barometerstand bestimmt $-20,7$ C.

Die aus Schwefelsäure und Kupfer bereitete schweflige Säure wurde in einer Mischung von Kochsalz und Schnee condensirt. Die Depression des Manometers betrug $0^m,016$, und der in einer Glasröhre bestimmte Kochpunkt der Säure $-10^o,5$ C. bei 0,744 auf 0° reducirtem Barometerstande.

Das Ammoniakgas läfst sich leicht durch ein vorgängig auf -10° abgekühltes Gemenge von krystallisirtem Chlorcalcium und Schnee verdichten. Um die Flüssigkeit völlig wasserfrei zu erhalten, mufs das Gas durch ein sehr langes, mit Kalihydrat angefülltes, Rohr geleitet werden. Die Depression des Manometerindex ergab sich zu $0^m,011$; der Kochpunkt betrug, bei 0,7493 auf 0° reducirtem Barometerstande, $-33^o,7$ C.

Die Apparate befanden sich während der Beobachtung in einem nach Norden gelegenen Locale, dem sich die Temperatur der äufseren Luft so langsam mittheilte, dafs man mit Bequemlichkeit und Sicherheit die Manometerstände innerhalb gewisser Temperaturintervallen bestimmen konnte.

Die beistehende Tabelle enthält die aus den Beobachtungen, nach obiger Formel berechneten Spannkräfte, in Metern Quecksilberdruck, und für die Temperatur-Intervalle von 5 zu 5 Graden berechnet.

Temperatur.	Schweflige Säure.	Cyan.	Ammoniak.
$-33,7$	—	—	0,749
$-30,0$	—	—	—
$-25,0$	—	—	—
$-20,0$	—	0,80	—
$-15,0$	—	1,10	—
-10	0,78	1,41	—

Temperatur.	Schweflige Säure.	Cyan.	Ammoniak.
— 5	1,11	1,73	3,04
0	1,48	2,07	3,61
+ 5	1,91	2,44	4,26
+ 10	2,39	2,88	4,98
+ 15	2,93	3,33	5,78
+ 20	3,54	3,80	6,67
+ 25	4,20	—	—

Ich habe es vergeblich versucht, Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Phosphorwasserstoff etc. durch eine künstliche Temperaturerniedrigung zu condensiren. Man kann diese Gase bis zu —50° C. und darunter abkühlen, ohne dafs eine Verdichtung erfolgt. Schwefelwasserstoff hingegen kann dadurch leicht in flüssiger Gestalt erhalten werden, dafs man Wasserstoffsupersulfür in dem einen Schenkel der beschriebenen Condensationsröhre der freiwilligen Zersetzung unterwirft. Es ist dazu indessen erforderlich, dafs die erwähnte Schwefelverbindung mit etwas Wasser in Berührung sich befinde, welches eine Contactszersetzung bewirkt. Wirft man einige Chlorcalciumstücken in die Flüssigkeit, so hört die Zersetzung in Schwefel und Schwefelwasserstoff sehr bald auf, und das Supersulfür läfst sich dann unverändert in diesen hermetisch verschlossenen Röhren aufbewahren.

VII. *Ueber einen neuen Magnetelektromotor; von Dr. Neeff in Frankfurt am Main.*

(Vorgetragen bei der Freiburger Naturforscher-Versammlung im September 1838, und mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

Seit ich bei der Naturforscher-Versammlung in Bonn (und nachher in Poggendorff's Annalen, Novemberheft 1835) mein Blitzrad bekannt gemacht habe, sind die merkwürdigen Effecte elektrischer Entladungen, die in schneller Succession sich wiederholen, genauer studirt worden. Bald mufste man einsehen, dafs zur Hervorbringung einer solchen raschen Folge elektrischer Blitze die *Magnetelektricität* am besten sich eigne. Zu diesem Zweck bediente man sich in der Regel der zuerst von Pixii dargestellten, dann von Saxton und Clarke verbesserten Magnet-Elektrisirmaschine, eines Ankers nämlich, mit einer Spirale umwunden, welcher vor den Polen eines starken Stahlmagneten rotirt. In der That bringt diese Maschine glänzende Wirkungen hervor; und besonders sind die Vervollkommnungen, welche der scharfsinnige Ettingshausen an dieser Maschine anbrachte, so trefflich erdacht, dafs sie in dieser neusten Gestalt wenig übrig zu lassen schien.

Indessen glaubte ich einen anderen Weg zu demselben Ziel verfolgen zu müssen: statt des Stahlmagneten nämlich einen Elektromagneten in die Spirale einzuführen. Der geringe practische Erfolg, den ähnliche frühere Bestrebungen hatten, war mangelhafter Construction beizumessen. Wesentliche Verbesserungen gelangen; und so ist dieser Apparat entstanden, welcher die magnetelektrischen Wirkungen in jeder beliebigen Stärke hervorbringen kann, leicht und bequem zu behandeln, dauerhaft und vergleichungsweise geräuschlos in seiner Action,

Digitized by Google

von geringem Umfang, Gewicht und Preis ist, und für den Physiker wie für den Physiologen und Arzt von mannichfaltiger Brauchbarkeit. Diese Resultate schienen mir so befriedigend, dafs ich, ohne die Verbesserungen, deren er noch fähig ist und dessen Ausführung in gröfserem Maafsstab abzuwarten, ihn schon jetzt bekannt machen zu dürfen glaubte.

Was zuerst die *Volta'sche Kette* betrifft, deren ich mich als ersten Erregers bediene, so habe ich die jetzt allgemein übliche Anwendung des Trogs, oder ähnlicher Vorrichtungen mit freier Flüssigkeit, verlassen, und bin zu der ältesten Construction zurückgekehrt, indem ich Zink und Kupfer durch angefeuchtete Pappe sondere. Als Flüssigkeit, womit diese bis zur Sättigung getränkt wird, was in 15 Minuten geschehen ist, wende ich zehnfach verdünnte Schwefelsäure an, bediene mich aber amalgamirten Zinks, und bringe diese Kette in eine Schraubenpresse. — Die Wirkung dieser Construction ist überaus gleichförmig und dauerhaft. Bei täglichem Experimentiren, wenn man nur zu Ende des Versuchs die geschlossene Kette immer wieder öffnet, ist sie nach 12 bis 16 Tagen noch wirksam, ehe man sie auseinanderzunehmen und frische Pappscheiben einzuschichten nöthig hat. Dabei werden die Metalle so wenig angegriffen, das man beim Umbauen die Platten blofs zu trocknen, und nur selten (etwa nach 4 bis 6 wöchentlichem Dienste) sie zu reinigen braucht, ohne dafs man dadurch an Kraft merklich verliert. Angenehm ist die gänzliche Abwesenheit lästiger und nachtheiliger Gasentwicklung; vorzüglich aber der Vortheil, durch Auf- und Zuschrauben den Effect schnell schwächen und verstärken zu können. — Die Platten nehme ich in gröfserer Dimension und Anzahl, als zum Maximum des Effects nöthig ist. Eine sehr kleine reicht dazu schon hin; aber bei gröfserer hat man den Vortheil, dafs man die Kraft vielfach abstufen kann, und die Wirkung erst etwa nach 14 Ta-

gen sich erschöpft. Ich schichte deswegen 8 Kupfer- und 4 Zinkplatten zu vier Paaren, die ich, durch Isolatoren (z. B. trockene Pappen) gesondert, neben einander in der Presse aufstelle, und combinire sie gleichnamig oder ungleichnamig durch angelöthete Quecksilbergefäfse und Leitungsdrähtchen. Die acht angefeuchteten Pappen, welche zwischen Kupfer und Zink liegen, sind 4 Zoll lang und $4\frac{1}{2}$ breit; die Platten ein wenig gröfser. — Die Schraubenpresse ist nur etwa 7 Zoll lang und 6 breit, und bildet die Basis, auf welcher die anderen Theile der Vorrichtung sich aufbauen.

Der zweite Bestandtheil des Apparats ist die *Spirale*. Die Grundsätze sind bekannt, welche die Länge, Dicke und Windungsart des Spiraldrahts bedingen. Die Eisenaxe der Spirale mufs gerade seyn; jede Umbiegung derselben oder angebrachte eiserne Scheiben schwächen die Magnetelektricität, weil sie die magnetischen Pole einander nähern und somit zum Theil neutralisiren. Was nun die Function dieser Spirale betrifft, so ist es bekannt, dafs, wenn sie die Kette schliefst, die eiserne Axe magnetisch wird, beim Trennen aber dieser Magnetism, so wie der des Drahts selbst, schnell verschwindet, wodurch denn der magnetelektrische Blitz in der Spirale entsteht, und theils als Funke in die Kette zurückgeht, theils als momentaner Strom abgeleitet werden kann. — Am besten werden zwei Drähte neben einander aufgewunden. Man kann diese alsdann, nach dem verschiedenen Bedürfnifs, einzeln gebrauchen; man kann sie gleichnamig oder ungleichnamig combiniren; auch kann man blofs durch einen die Kette schliefsen und trennen, durch den anderen aber die Magnetelektricität ableiten.

Das dritte Element des Magnetelektromotors ist die *Mechanik*, welche die Schliefsungen und Trennungen der Kette durch die Spirale bewirkt. Ich bediente mich hierzu Anfangs allein des Blitzrades; und wo die Geschwindigkeit, mit der die Schläge auf einander folgen,

gemessen werden soll, bleibt diese Vorrichtung die zweckmäfsigste. Als ich aber die mächtigen Wirkungen des Apparats dabei kennen gelernt hatte, entstand der Wunsch in mir, dafs derselbe, gleich einer elektromagnetischen Maschine, sich selbst bewege, ohne des unbequemen Drehens zu bedürfen. Die sinnreiche Construction, welche zu diesem Behuf Hr. J. P. Wagner mir angab, und die auf einer Idee beruht, welche er schon vor mehr als zwei Jahren an anderen Vorrichtungen realisirte, überrascht durch ihre Einfachheit und Wirksamkeit. Sie besteht darin, dafs zwei Theile, welche ich Hammer und Ambos nenne, zwischen die Kette und die Spirale eingeschaltet werden. Der Hammer ist ein mit dem einen Spiralende verbundener beweglicher Draht; mit dem anderen Spiralende ist der eine Pol der Kette, mit dem Ambos der andere Pol verbunden. Ruht nun die Hammerspitze auf dem Ambos, ist mithin die Kette geschlossen, so zieht die Eisenaxe, magnetisch werdend, ein Eisenblech an, welches, an dem Hammer befestigt, diesen aus der Berührung des Amboses aushebt; hierdurch aber wird die Kette getrennt, die Eisenaxe verliert sogleich ihren Magnetism, der Hammer mufs also wieder niederfallen und am Ambos die Kette schliefsen; worauf dasselbe Spiel von Neuem beginnt, und so lange sich wiederholt, als die Kette ihre Kraft behält. Man kann den Hammer näher oder entfernter an den einen Pol der Eisenaxe bringen, eben so in mehr oder minder innige Berührung mit dem Ambos, indem man Quecksilber dazwischen bringt oder nicht, auch den Ambos höher oder tiefer stellt. Durch diese Modificationen läfst sich die Schnelligkeit in dem Aufeinanderfolgen der Schliefsungen und Trennungen, so wie noch manches Andere mannichfaltig abändern.

Die *Wirkungen* des Apparats ergeben sich aus dem schon Bekannten von selbst. Die verschiedenen Combinationen der Spiraldrähte dienen dazu, ihn den ver-

Digitized by Google

schiedenen Zwecken anzupassen. Verlangt man daher starke Quantität elektrischer Kraft, so verbinde man die beiden Spiraldrähte gleichnamig; dann wird die Wirkung auf Funken und chemische Zersetzungen im Maximum seyn. Soll dagegen die Spannung überwiegen, so sey die Combination ungleichnamig; dann ist der Effect auf schlechtleitende Körper der gröfste. — Der Verbrennungsfunke erscheint zwischen Hammer und Ambos. Die anderen magnetelektrischen Wirkungen, Zersetzungen und Schläge, erhält man dadurch, dafs metallische Zuleiter von dem betreffenden Körper zu den Spiralenden geführt werden, also zu dem Quecksilbergefäfse, das mit dem Hammer verbunden ist, und zu demjenigen Pol der Kette, in welchen das andere Spiralende eintaucht. — Unter den Versuchen will ich nur einiger erwähnen. Die Verbrennungsfunken verschiedener Metalle. Die Verbrennung des Quecksilbers unter Wasser. Die Zuckungen desselben Metalls, wenn mit jedem Pol der Spirale ein Quecksilbertropfen verbunden, und diese beiden unter gesäuertem Wasser einander genähert werden; wobei Wirbel im Wasser entstehen, die durch eingestreuten Kohlenstaub sichtbarer werden. — Die Wirkung auf den menschlichen Körper ist überaus mächtig. Wenn die Spiraldrähte auch nur 400 Fufs lang sind, empfindet man schon, mit trocknen Fingern die Pole berührend, die lebhaftesten Schläge, welche bei etwas stärkerem Druck zum Unerträglichen sich steigern. Bei ganz schwacher Berührung hört man dabei, wenn es recht still ist, ein leises Knistern; wahrscheinlich Fünkchen, welche die isolirende Epidermis durchbrechen. Beim Eintauchen der Finger in wassergefüllte Metallgefäfse kann man nur eine ganz oberflächliche Berührung, und auch diese wohl nur wenige Secunden aushalten, wenn die Action noch kräftig ist. Die Spannung ist so stark, dafs die Schläge sich durch eine Reihe von mehreren Personen fortpflanzen, wenn diese sich mit benetzten Händen anfassen.

Ein sehr interessanter Versuch besteht darin, dafs man die Magnetelektricität mittelst zweier Polarplatten eine Wassermasse durchströmen läfst, und den Körper, oder auch nur eine Hand, in diese einsenkt. In diesem elektrischen Bade entzieht der Körper, ohne die Polarplatten unmittelbar zu berühren, dem Wasser den gröfsten Theil der es durchströmenden Elektricität, und wird auf allen Punkten auf das Lebhafteste erregt. Wie wichtig solche Bäder für die ärztliche Anwendung seyn können, leuchtet ein.

Dafs endlich durch Vergröfserung der Spirale in Länge und Dicke eine Verstärkung erzielt werden könne, welche jedem Zweck genüge, und selbst Kali z. B. zu zersetzen vermag, läfst sich mit Gewifsheit voraussehen. Zu dieser Ausführung in gröfserem Maafsstab eignet sich wohl die Methode am besten, die ich bei meinem Rheometer in Anwendung brachte, und die in Gehler's physik. Wörterb. (neue Ausg. Bd. 6 Abth. 3 S. 2494) beschrieben ist. Es wird nämlich nicht Draht, sondern Kupferband (Streifen von Kupferblech) in etwa zwölf ebenen Spiralen um die Axe gelegt, und die Innen- und Aufsen-Enden durch Quecksilbergefäfse zur verschiedenen Combination vorgerichtet.

VIII. *Beobachtungen über die elektrische Polarisation fester und flüssiger Leiter;*

von C. F. Schönbein.

Nicht lange nach der Entdeckung der Volta'schen Elektricität wurden mehrere Erscheinungen beobachtet, welche darauf hindeuteten, dafs unter gewissen Umständen feste Leiter elektrisch polarisirt werden. Die Volta'schen Wirkungen der secundären Säulen Ritter's; das Vermögen der Drähte, durch welche einige Zeit der Strom

einer Säule gegangen, in einem Froschapparat Zuckungen zu veranlassen; das elektrische Verhalten eines feuchten Papierstreifens, der sich zwischen den Polen einer Säule befunden, und einige andere Thatsachen mehr, gehören in die Klasse der in Rede stehenden Erscheinungen.

De la Rive machte dieselben im Jahre 1827 zum Gegenstande seiner Untersuchungen, und er wies nach, dafs wenn z. B. zwei Platindrähte als Elektroden einer Säule gedient, sie die Fähigkeit besitzen, für sich selbst einen secundären Strom zu erregen, und zwar so, dafs derselbe in den Drähten in einer Richtung sich bewegt, entgegengesetzt derjenigen, in welcher der Strom der Säule durch sie kreiste. Der Genfer Physiker suchte die Ursache dieses secundären Stromes in einer eigenthümlichen Beschaffenheit der Poldrähte, welche dieselbe unter dem Einflusse des primitiven Stromes erlangen, während Becquerel jenem einen chemischen Ursprung giebt.

In seinem neulich erschienenen *Traité de l'électricité* spricht nämlich dieser Naturforscher die Behauptung aus, dafs nur in dem Falle der fragliche secundäre Strom eintrete, wo die Poldrähte in eine salinische Flüssigkeit eintauchen, während durch dieselben der Strom der Säule gehe. Unter diesen Umständen, sagt Becquerel, zersetze sich das Salz, die Basis häufe sich um die negative, die Säure um die positive Elektrode an, und bringe man die Drähte, nach deren Abtrennung von der Säule, in eine leitende Flüssigkeit, so verbinde sich Basis und Säure wieder mit einander, und es müsse daher, gemäfs den bekannten elektro-chemischen Gesetzen, ein Strom entstehen, der von dem mit der Basis behafteten Drahte durch die leitende Flüssigkeit nach demjenigen gehe, welchem die Säure adhärire. Auf eine gleiche Weise läfst Becquerel die Ströme der secundären Säulen entstehen. Dieser Erklärungsweise zufolge würden also die

Digitized by Google

Poldrähte und die Elemente einer Ritter'schen Säule nur als Stromleiter und nicht als wirkliche Elektromotoren sich erweisen.

Bei elektro-chemischen Versuchen, welche ich neulich in der Absicht anstellte, das Volta'sche Verhalten der Flüssigkeiten auszumitteln, die ihre Farbe mit der Temperatur wechseln [1]), beobachtete ich einige Erscheinungen, die mir starken Zweifel an der Richtigkeit der Erklärung des französischen Naturforschers einflöfsten, und welche mich veranlafsten, den interessanten Gegenstand aufs Neue einer etwas genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Ob nun gleich diese noch weit davon entfernt ist, geschlossen oder erschöpfend zu seyn, so hat mir dieselbe doch einige Resultate geliefert, von denen ich glaube, dafs sie geeignet sind, jetzt schon veröffentlicht zu werden, und ich theile sie, trotz ihrer dermaligen Lückenhaftigkeit, namentlich deswegen mit, weil sie sich auf elektrische Erscheinungen beziehen, die meines Wissens bis jetzt noch nicht beobachtet worden sind, und scheinbar wenigstens auf keine der bekannteren zurückgeführt werden können.

Bei der fraglichen Untersuchung mufste ich natürlich meine Aufmerksamkeit zuerst auf leitende Flüssigkeiten, die nicht salinischer Natur sind, richten; denn würde die Hypothese Becquerel's richtig seyn, so ist klar, dafs Platindrähte keinen secundären Strom zu erzeugen vermöchten, nachdem sie als Elektroden in reine Säuren oder Alkalien eingetaucht gewesen.

Eine U-förmig gebogene Glasröhre wurde mit chemisch-reiner Schwefelsäure angefüllt, in deren jeden Schenkel ein vorher sorgfältig gereinigter Platindraht gebracht und die freien Drahtenden mit einem Galvanometer in Verbindung gesetzt, das, mit über 2000 Windungen versehen, einen aufserordentlichen Grad von Empfindlichkeit besitzt. Unter den angegebenen Umständen zeigte die

1) S. Annal. Bd. XXXXV S. 263.

Digitized by Google

Nadel nicht die mindeste Bewegung; verband man aber die Platindrähte nur 2″ lang mit einer, nur aus wenigen kleinen Plattenpaaren bestehenden Säule, die einen Strom erzeugte, eben hinreichend, um in dem Schwefelsäurehydrat enthaltenes Wasser zu zersetzen, so wurde bei der Wiederverbindung der Poldrähte mit dem Multiplicator die Nadel mit Heftigkeit mehremal im Kreise herumgetrieben, und zwar in einer solchen Richtung, dafs sie einen Strom anzeigte vom negativen Poldrahte durch die Flüssigkeit zum positiven Draht gehend.

Selbst wenn die Platinelektroden nur so lange mit dieser Säule communicirten, als nöthig war, diese mit jenen zu schliefsen und wieder zu öffnen, so brachten sie einen secundären Strom hervor, noch zu stark, um mit dem erwähnten Galvanometer gemessen werden zu können. Liefs ich den Strom besagter Säule 5″ durch die Platindrähte gehen, und verband diese hierauf mit einem Galvanometer von 200 Windungen, so erhielt ich eine Ablenkung von 60°; waren die Drähte 30″ dem Einflusse des Stromes unterworfen gewesen, so betrug die Abweichung 90°. Diente Schwefelsäure, mit ihrem eigenen Volumen Wassers versetzt, bei dem Versuche, so wurden unter sonst gleichen Umständen etwas stärkere Ströme erhalten, diejenige von 60° wurde auf 70°, der von 90° auf 130° erhöht. Wendete ich dreifach verdünnte Schwefelsäure an, und liefs die Platindrähte 10″ in Verbindung mit einer Säule, deren Strom so schwach war, dafs er das so leicht elektrolysirbare Jodkalium kaum spurenweise zerlegen konnte, so erhielt ich einen secundären Strom, der die Nadel meines empfindlichen Galvanometers noch um 160° ablenkte.

Alle die besprochenen Ströme sind nun keineswegs von nur augenblicklicher Dauer; sie währen je nach Umständen, die genauer anzugeben ich noch nicht im Stande bin, längere oder kürzere Zeit. So z. B. vergingen in einem Falle, wo die anfängliche Abweichung

80°

80° betrug, 4′ ehe die Strömung gänzlich aufhörte, in einem anderen, bei einer anfänglichen Ablenkung von 160°, 30′. Waren die Drähte so lange mit der Säule verbunden gewesen, dafs sie vermocht hätten, durch einen secundären Strom die Nadel um 160° abzulenken, und wartete man 4′, ehe die Drähte mit dem Galvanometer verbunden wurden, so betrug nun die Abweichung 100°; öffnete man hierauf die Kette und schlofs sie nach weiteren 4′ wieder, so wich die Nadel noch um 20° ab, wurde wieder geöffnet und nach abermaligem Warten von 4′ geschlossen, so ergab sich noch eine Ablenkung von 10°.

Noch habe ich die Zeit nicht bestimmt, welche vergeht, bis der secundäre Strom vollkommen verschwindet, wenn die Kette, welche die polarisirten Drähte mit der Schwefelsäure bilden, in bestimmten Zeitintervallen geöffnet und geschlossen wird. So viel ergiebt sich aber schon aus meinen bisherigen Versuchen, dafs unter diesen Umständen der polarisirte Zustand der Drähte länger andauert, als diefs der Fall ist, wenn man dieselben nach Abtrennung von der Säule an ihren freien Enden oder vermittelst des Galvanometerdrahtes sich berühren läfst. Ja ich habe selbst Grund zu vermuthen, dafs auch das Oeffnen und Schliefsen der Kette, falls diese Operation in Bezug auf Zeit in gewissen Zwischenräumen stattfindet, die elektromotorische Kraft der Drähte auf eine längere Zeit erhalten werden kann, als durch irgend ein anderes Mittel. Läfst man die polarisirten Drähte nach Abtrennung von der Säule in der Flüssigkeit stehen, ohne sie an ihren freien Enden in leitende Verbindung zu setzen, so zeigt sich noch Stunden lang nachher ein Strom, wenn man ein empfindliches Galvanometer zwischen diese Drähte stellt.

Bei vorerwähnten Untersuchungen habe ich Gelegenheit gehabt, eine Erscheinung zu beobachten, die, meines Bedünkens, verdient, die Aufmerksamkeit der Phy-

siker auf sich zu ziehen. Läfst man polarisirte Drähte, die in ein- oder mehrfach mit Wasser verdünnte Schwefelsäure eintauchen, so lange mit dem Galvanometer verbunden, bis dessen Nadel auf Null zurückgekehrt ist, so tritt auf's Neue eine Strömung ein, welche nach der früheren Richtung geht, wenn die Kette geöffnet und nach einigen Secunden wieder geschlossen wird. Dieser zweite secundäre Strom ist schwächer als der erste; in welchem Verhältnifs aber jener zu diesem in Bezug auf Intensität steht, habe ich noch auszumitteln, eben so die Beziehung, welche zwischen der Dauer des Geöffnetseyns der Kette und der Stärke des zweiten secundären Stromes stattfindet. Was letzteren Punkt betrifft, so scheint es, dafs innerhalb gewisser Zeitgränzen besagter Strom eine um so gröfsere Intensität habe, je länger das Intervall zwischen dem Oeffnen und Schliefsen der Kette ist. Schlofs ich letztere z. B. unmittelbar wieder nach dem Oeffnen, so war die Abweichung kaum merklich, verflossen 2″, so wich die Nadel um 5° ab, liefs ich 10″ vergehen, so betrug die Ablenkung 12°. Liefs ich nun bei geschlossener Kette die Nadel wieder ihren Nullpunkt einnehmen, so zeigte sich bei wiederholtem Oeffnen und Schliefsen abermals ein Strom, und es konnte ein solcher lange Zeit hindurch durch das gleiche Mittel erregt werden. Dieses merkwürdige Verhalten ist es auch, auf das ich vorhin andeutete, und welches mich vermuthen läfst, dafs einmal polarisirte Drähte durch successives Oeffnen und Schliefsen der von ihnen und der sauren Flüssigkeit gebildeten Kette länger in ihrem eigenthümlichen Zustande erhalten werden können, als durch irgend ein anderes Mittel.

Nachträglich habe ich noch zu bemerken, dafs alle bis jetzt erwähnten Resultate mit Golddrähten im Allgemeinen eben so erhalten werden, als mit solchen aus Platin; nur war, unter sonst gleichen Umständen, die Abweichung der Nadel bei Gold etwas bedeutender, als

diejenige, veranlafst durch das Platin. Wurden Eisendrähte anstatt der vorigen, und Kalilösung anstatt der Schwefelsäure angewendet, und konnte das Galvanometer durch diese Vorrichtung nicht afficirt werden, so zeigten sich dieselben, nachdem nur 5″ lang ein Strom durch sie gegangen, so schwach, dafs derselbe kaum Spuren von Jodkalium zersetzte, so stark polarisirt, um eine Abweichung von 180° zu verursachen. Versilberte Kupferdrähte erregten, unter den gleichen Umständen, einen secundären Strom, dessen Stärke mit meinem empfindlichen Galvanometer nicht mehr gemessen werden konnte, indem derselbe die Nadel im Kreise herumtrieb. Versuche mit anderen Metallen, z. B. mit Zink, gaben ähnliche Resultate, so dafs es also im hohen Grade wahrscheinlich ist, dafs alle festen metallischen Leiter die Fähigkeit besitzen, unter den erwähnten Umständen elektrisch polarisirt zu werden, und diefs wohl unter sonst gleichen Bedingungen in einem verschiedenen Grade, je nach der Beschaffenheit des Metalles.

Ziehen wir nun aus den vorgelegten Thatsachen einige Folgerungen in Beziehung auf die erwähnte Becquerel'sche Erklärung der secundären Ströme. Schon der einzige Umstand, dafs in reiner Schwefelsäure oder Kalilösung Metalle unter Beihülfe eines Stromes elektrisch polarisirt werden, liefert, wie mir scheint, einen schlagenden Beweis gegen die Richtigkeit der Ansicht des französischen Naturforschers; denn von Zersetzung und Wiederbildung eines Salzes kann unter den angeführten Umständen keine Rede seyn. Wäre es aber nicht möglich, dafs eine andere, als die von Becquerel bezeichnete chemische Action den fraglichen Strom erregte; könnten vielleicht nicht an den Poldrähten Spuren der Elemente des elektrolysirten Wassers hängen bleiben, und diese durch ihre Wiedervereinigung die in Rede stehende Stromerscheinung veranlassen?

Ich war anfänglich geneigt, in diesem Umstande die

Digitized by Google

Ursache der elektrischen Polarisation zu sehen; allein folgende Thatsachen scheinen mir diese Ansicht nicht zuzulassen.

Wird z. B. die negative Elektrode mit einem Platindraht vertauscht, der in keiner Verbindung mit der Säule gestanden hat, an dem also kein Wasserstoff hängen kann, so sollte unter diesen Umständen kein Strom entstehen, nichts destoweniger tritt aber doch ein solcher auf. Würde man auch in diesem Falle noch entgegnen wollen, und sagen, dafs vielleicht in der Flüssigkeit, die mit dem negativen Poldrahte während des Stromdurchganges in unmittelbarer Berührung gestanden, doch noch Wasserstofftheilchen enthalten seyn könnten, so läfst sich dieser Einwand durch die Thatsache völlig entkräften, dafs ein Strom, unfähig den am leichtesten zersetzbaren Elektrolyten, das Jodkalium, in seine Bestandtheile zu trennen, doch noch im Stande ist, die metallischen Elektroden elektrisch zu polarisiren. Unter den angegebenen Umständen kann daher von Zersetzung und Wiederbildung des Wassers nicht die Rede seyn, eben so wenig als von Zerlegung und Reconstituirung eines Salzes. Ich glaube mich daher berechtigt, aus meinen Versuchen die allgemeine Folgerung zu ziehen, dafs eine gewöhnliche chemische Thätigkeit nicht die Ursache der fraglichen secundären Ströme ist.

Eine andere Thatsache, die der Ansicht des Pariser Gelehrten ebenfalls ungünstig erscheint, ist die, dafs, nachdem die polarisirten Drähte durch Schliefsung zur Kette gänzlich aufgehört haben einen Strom zu erregen, sie dieses Vermögen wieder erlangen durch Oeffnen und Schliefsen des Kreises. Ein Strom unter solchen Umständen erzeugt, kann aber, wie mir scheint, unmöglich in einer chemischen Thätigkeit seinen Ursprung nehmen, denn unseren jetzigen Erfahrungen gemäfs findet eine solche in dem fraglichen Falle nicht statt.

Ueber die eigentliche Ursache der so merkwürdigen

elektrischen Polarisation der Metalle erlaube ich mir zwar bis jetzt noch nicht irgend eine bestimmte Ansicht zu äufsern; aber ich kann doch nicht umhin, an diesem Orte die Resultate meiner Untersuchungen über das elektrochemische Verhalten des Eisens in Erinnerung zu bringen, und namentlich die Thatsache anzuführen, dafs dieses Metall zu einem eminent elektro-negativen Elemente wird, indem man dasselbe zur positiven Elektrode eines Stromes macht. Es kann das Eisen durch dieses Mittel so negativ gemacht werden, dafs es den auf elektrolytischem Wege ausgeschiedenen Sauerstoff, wie Platin oder Gold, frei an sich auftreten läfst, und weder von Salpetersäure noch einer Kupfersalzlösung chemisch afficirt wird. Umgekehrt verwandelt sich das so modificirte Metall wieder in ein positives Element, wenn man dasselbe nur für einen Augenblick als negative Elektrode functioniren läfst. Dafs dieses merkwürdige Verhalten des Eisens durch die von Faraday und Becquerel aufgestellte Theorie eben so wenig erklärt wird, als durch jede andere Hypothese, welche die Ursache der Passivität dieses Metalles in einer dasselbe umgebenden Hülle sucht, habe ich durch ziemlich schlagende Gründe bewiesen, deren Gewicht der englische Naturforscher anerkannt und deswegen auch seine Ansicht aufgegeben hat. Nichts destoweniger wird dieselbe noch, wie ich sehe, von manchen Physikern als die richtige aufgenommen. Wenn nun das natürlich positive Eisen dadurch zu einem negativen Metalle wird, dafs es als positive Elektrode dient, so dürfen wir uns nicht verwundern, wenn auch die anderen Metalle unter gleichen Umständen eine ähnliche elektromotorische Veränderung erleiden, wenn also z. B. das als positiver Pol functionirende Platin noch negativer wird, als es in seinem natürlichen Zustand ist, und umgekehrt dieses Metall, indem es die Rolle des negativen Poles spielt, einen positiveren Charakter annimmt.

Digitized by Google

Nach der Ansicht, die ich über die Entstehungsweise des Stromes hydro-elektrischer Säulen habe, würde die eben besprochene Veränderung des elektromotorischen Verhaltens der Metalle zunächst darin begründet seyn, dafs in dem Platin, z. B. als negativer Pol, die Verwandtschaft zum Sauerstoff in eben demselben Grade vermehrt würde, als diese Verwandtschaft des gleichen Metalles durch den Umstand abnimmt, dafs es als positive Elektrode dient. Wenn nun auch auf dem bezeichneten Wege die von dem Platin erlangte höhere Oxydirbarkeit nicht den Grad erreicht, der nöthig ist, damit das Metall, indem es in eine saure Flüssigkeit eintaucht, sich wirklich oxydirt, so mufs doch, den von mir neulich in einigen wissenschaftlichen Zeitschriften entwickelten Ansichten zufolge, ein Tendenz-Strom entstehen, falls Platindrähte, die als Elektroden gedient, in eine leitende und eine Sauerstoff-Verbindung enthaltende Flüssigkeit eintauchen und zur Kette geschlossen werden.

Bevor ich zu einem anderen Gegenstande übergehe, erlaube ich mir hier noch die Notiz mitzutheilen, dafs es einem meiner wissenschaftlichen Freunde, einer neulich von ihm erhaltenen brieflichen Anzeige zufolge, gelungen ist, das positive Zink vermittelst eines Stromes so negativ zu machen, dafs dieses Metall nicht mehr im Stande ist, aus einer Auflösung des blauen Vitriols Kupfer zu fällen. Von mir selbst ist übrigens diese Angabe noch nicht verificirt worden.

Ich komme nun zur Besprechung einiger von mir beobachteten Erscheinungen, die, so viel mir bekannt ist, noch ganz neu sind, und die, ihrer Sonderbarkeit halber, wohl einiges Interesse bei denen erregen dürften, welche sich mit der Volta'schen Elektricität beschäftigen.

Wird chemisch reine Salzsäure, in einer U-förmig gebogenen Röhre enthalten, vermittelst Platindrähte einige Secunden lang mit den Polen einer Säule verbun-

den, deren Strom eine merkliche Gasentwicklung in der sauren Flüssigkeit veranlafst, ersetzt man hierauf die gebrauchten Drähte mit neuen, d. h. mit solchen, die noch nicht als Poldrähte gedient, und verbindet man durch dieselben die Salzsäure mit dem Galvanometer, so weicht die Nadel dieses Instrumentes ab, und zwar nach einer Richtung, aus der sich ergiebt, dafs ein Strom von derjenigen Flüssigkeitssäule, die mit dem negativen Poldraht in unmittelbarer Berührung gestanden, nach der Säule sich bewegt, in welche die positive Elektrode tauchte. Wird das zweite Drahtpaar abermals durch ein neues drittes, dieses wieder durch ein viertes und so fort ersetzt, so tritt die nämliche Stromerscheinung ein.

Verwechselt man die respective Stellung der Poldrähte in beiden Schenkeln der Röhre unmittelbar nach Abtrennung der erwähnten Vorrichtung von der Säule so, dafs der negative Poldraht in die Flüssigkeitssäule zu stehen kommt, in welche ursprünglich die positive Elektrode tauchte, und umgekehrt, so ändert dieser Umstand die Stromrichtung nicht ab; bedient man sich anstatt der Salzsäure des Schwefelsäurehydrats für sich oder mit Wasser verdünnt, so werden ganz ähnliche Resultate erhalten, und ich habe alle Ursache anzunehmen, dafs eine grofse Anzahl leitender Flüssigkeiten sich gerade wie die beiden erwähnten verhalten.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dafs die Ursache der secundären Ströme nicht allein in den Polen wirksam ist, sondern dafs auch die in chemischer Beziehung identen, unter einander communicirenden Flüssigkeitssäulen unter dem Einfluss eines Stromes elektrisch polarisirt werden.

Um auszumitteln, ob in den angegebenen Fällen der secundäre Strom nicht ausschliefslich durch die Flüssigkeit erregt werde, wurde folgender Versuch angestellt. Zwei Platindrähte in Schwefelsäurehydrat eintauchend, dienten für einige Secunden als Elektroden eines Stromes, der Wasser ziemlich lebhaft zersetzte. Diese Drähte

brachte man hierauf in Schwefelsäurehydrat, das aber nicht dem Einflusse eines Stromes ausgesetzt gewesen war, und setzte dann die Vorrichtung mit dem Galvanometer in Verbindung. Die Nadel wurde unter diesen Umständen lebhaft afficirt, und gerade so abgelenkt, als geschehen seyn würde, wären die Poldrähte nicht in neue Schwefelsäure gebracht worden. Hieraus folgt nun, dafs die Poldrähte und die mit ihnen während des Stromdurchganges in unmittelbarer Berührung stehenden Flüssigkeitssäulen zu gleicher Zeit und auf dieselbe Weise elektrisch polarisirt werden.

Noch bleibt mir übrig, Einiges über das Verhältnifs zu sagen, in welchem in einem gegebenen Falle die Stärke des secundären Stromes, durch die Poldrähte allein erzeugt, zu der Stärke des Stromes steht, den die Flüssigkeitssäulen, in welche jene eintauchten, ebenfalls für sich allein erregen. Nach den wenigen Versuchen, die ich über diesen Gegenstand angestellt habe, scheint es, als ob das fragliche Verhältnifs hauptsächlich durch die chemische Beschaffenheit der Flüssigkeit bedingt sey, welche zum Versuche dient. Ist dieselbe Salzsäure, so können, wie bereits bemerkt worden, die Poldrähte ihre Stellung in den Schenkeln wechseln, ohne dafs dadurch die Richtung des secundären Stromes verändert wird. Aus dieser Thatsache aber folgt, dafs der von der Flüssigkeit erregte secundäre Strom an Stärke den durch die Poldrähte hervorgerufenen übertrifft. Dient das Schwefelsäurehydrat, entweder für sich oder mit Wasser verdünnt, als Versuchsflüssigkeit, so läfst sich die Stellung der Poldrähte in den Schenkeln ohne Veränderung der Stromrichtung nicht verwechseln, was beweist, dafs in diesem Falle die Drähte stärker polarisirt sind, als die Flüssigkeit. Was nun die Dauer der Ströme betrifft, welche durch polarisirte Flüssigkeiten erregt werden, so mufs ich bemerken, dafs dieselbe eben so wenig nur au-

genblicklich ist, als diejenige der durch die Poldrähte erzeugten Ströme.

Noch habe ich aber nicht die Zeit gehabt durch Versuche genau zu bestimmen, wie sich in gegebenen Fällen die Dauer des elektrisch polarisirten Zustandes der festen metallischen Leiter zu der Dauer des gleichen Zustandes der Flüssigkeiten verhält. Aus folgender Thatsache scheint hervorzugehen, dafs das fragliche Verhältnifs durch die chemische Beschaffenheit der Versuchsflüssigkeit wesentlich bestimmt wird. Wenn diese z. B. Schwefelsäurehydrat ist und die Poldrähte unmittelbar nach ihrer Abtrennung von der Säule ihre Stellung in den Schenkeln wechseln, so wird die Richtung des Stromes anfänglich, wie schon erwähnt worden, von der respectiven Lage der Drähte bestimmt, d. h. so, dafs vom negativen Poldraht der Strom nach dem positiven geht, jener also gegen diesen positiv sich verhält. Sehr bald aber nimmt dieser Strom ab, die Nadel kehrt auf Null zurück, und es tritt endlich eine Strömung in entgegengesetzter Richtung ein, d. h. es geht dieselbe unter den angeführten Umständen von dem positiven Poldraht nach dem negativen. Ist dieser Zustand eingetreten, so können nun die Drähte verwechselt werden, ohne dafs dadurch eine Veränderung in der Stromrichtung veranlafst würde. Diese Erscheinungen lassen sich nur durch die Annahme erklären, dafs der elektrisch polarisirte Zustand des Schwefelsäurehydrats länger andauert, als derjenige der Poldrähte.

Hinsichtlich des Grades der Fähigkeit, elektrisch polarisirt zu werden, scheint zwischen den festen metallischen und den flüssigen Leitern ein ziemlich grofser Unterschied obzuwalten. So z. B. vermag ein Strom noch Platin merklich zu polarisiren, während derselbe nicht mehr im Stande ist, Salzsäure in diesen Zustand zu versetzen; eine Flüssigkeit, die unter den von mir bis jetzt untersuchten am leichtesten sich polarisiren läfst.

Digitized by Google

Ich liefs einen Strom, der das Jodkalium nicht mehr zu zersetzen vermochte, 20″ lang durch Platindrähte und Salzsäure gehen; wurde nun diese Vorrichtung mit meinem empfindlichen Galvanometer verbunden, so erhielt ich noch eine Ablenkung von 35°. Nahm ich aber die Poldrähte unmittelbar nach ihrer Abtrennung von der Säule aus der Salzsäure heraus, brachte in diese ungebrauchte Drähte, und verband letztere wieder mit dem Multiplicator, so blieb die Nadel vollkommen ruhig; zum Beweis, dafs die saure Flüssigkeit unter den angegebenen Umständen entweder gar nicht polarisirt worden war, oder doch so schwach, dafs dieser Zustand selbst durch sehr empfindliche Werkzeuge nicht mehr erkannt werden konnte.

Endlich mufs der Thatsache noch Erwähnung gethan werden, dafs wie die festen, so auch die flüssigen Leiter, nachdem dieselben, zur Kette geschlossen, keinen Strom mehr erregen, wieder elektrisch differencirt werden können, ohne hiezu der Beihülfe eines neuen Stromes zu bedürfen. Die Richtigkeit dieser Angabe erhellt aus folgendem Versuche: Ich liefs durch Salzsäure, in einer U-förmigen Röhre enthalten, 19″ lang einen Strom gehen, der diese Flüssigkeit kaum merklich mehr zersetzte, brachte in die Schenkel der Röhre ungebrauchte Platindrähte, verband diese mit dem Galvanometer, und erhielt die Kette so lange geschlossen, bis die Nadel des Instrumentes auf Null zurückgekehrt war. Oeffnete ich nun den Kreis auf 5″, so zeigte sich bei dessen Wiederschliefsung eine Abweichung der Nadel von 10°. Bald kehrte dieselbe wieder in ihre normale Stellung zurück, sie konnte jedoch durch wiederholtes Oeffnen und Schliefsen noch mehre Male nach der gleichen Richtung hin in Bewegung gesetzt werden.

Es ist nun Zeit, zu der Erörterung der Frage überzugehen, durch welche Ursachen die secundären Ströme der Flüssigkeiten erregt werden. So viel läfst sich gleich

im Anfange sagen, dafs der durch den flüssigen Leiter gehende Strom die beiden in den Schenkeln enthaltenen Flüssigkeitssäulen auf irgend eine Weise differenciren müsse; aber schwierig ist, anzugeben, worin die Modification jeder einzelnen Säule bestehe, ob dieselbe physikalischer oder chemischer Art sey.

Auf den ersten Anblick hin möchte es scheinen, der Grund der secundären Ströme liege in einer chemischen Thätigkeit; denn wendet man als Versuchsflüssigkeit Schwefelsäure oder Salzsäure an, so tritt in der mit dem negativen Poldraht in Verbindung stehenden Flüssigkeitssäule Wasserstoff, in der den positiven Poldraht berührenden Sauerstoff oder Chlor auf. Es liefse sich nun denken, dafs diese Elemente, im aufgelösten Zustande, mit einander sich verbinden könnten, und würde diefs wirklich geschehen, so müfste, der chemischen Theorie über den Ursprung der Volta'schen Elektricität zufolge, die wasserstoffhaltige Säule zu der mit Sauerstoff oder Chlor geschwängerten sich positiv verhalten, d. h. von jener zu dieser ein Strom gehen, falls beide Säulen durch einen Leiter communicirten.

Diese Ansicht scheint auch wirklich durch die Thatsache unterstützt zu werden, dafs Schwefelsäurehydrat für sich oder mit Wasser verdünnt, und kürzere oder längere Zeit dem Einflusse eines Stromes unterworfen, der so schwach ist, dafs derselbe in der fraglichen Flüssigkeit keine wahrnehmbare Elektrolysation veranlafst, auch nicht in dem allerschwächsten Grade polarisirt wird; dafs das Säurehydrat aber in diesen Zustand tritt, sobald in demselben nur die geringste sichtbare Gasentwicklung stattfindet.

Folgende Gründe aber bestimmen mich, die geäufserte Ansicht als unzulässig zu erklären: Läfst man durch Schwefelsäure einige Secunden lang einen Strom gehen, der in dieser Flüssigkeit eine merkliche Gasentwicklung veranlafst; erhitzt dann die Säure in beiden

Digitized by Google

Schenkeln bis zum Sieden, so aber, dafs sich die beiden Flüssigkeitssäulen nicht vermischen, und bringt hierauf die letztere in leitende Verbindung mit dem Galvanometer, so zeigt sich eine Abweichung der Nadel, wie vor der Erwärmung. Da es aber möglich wäre, dafs selbst unter diesen Umständen noch Spuren von Gas in beiden Säulen zurückblieben, so unterwarf ich, anstatt Schwefelsäure, chemisch reine Salzsäure 10″ lang dem Einflusse eines Stromes, der unfähig war in derselben auch nur die allergeringste Gasentwicklung zu verursachen, und der Jodkalium äufserst schwach zersetzte. Wurde nun diese Salzsäure durch frische Platindrähte mit dem Multiplicator in Verbindung gesetzt, so wich dessen Nadel noch um 60° ab, und zwar in einer Richtung, die einen Strom anzeigte, der von dem negativen Schenkel zum positiven ging. Da nun unter den angeführten Umständen von einer Zersetzung der Salzsäure oder des Wassers wohl keine Rede seyn kann, so werden wir auch zu dem Schlusse berechtigt seyn, dafs die elektrische Polarisation der flüssigen Körper eben so wenig von gewöhnlichen chemischen Actionen bedingt ist, als diejenige der festen metallischen Leiter.

Es liefse sich aber immer noch die Frage stellen, warum denn die Schwefelsäure nicht polarisirt werde, wenn in derselben keine elektrolytische Zersetzung des Wassers stattgefunden. Die Antwort, denke ich, läfst sich aus folgender Thatsache abnehmen. Verschiedene Flüssigkeiten, um auf eine gleich starke Weise elektrisch polarisirt zu werden, erfordern Ströme von sehr verschiedener Intensität. So z. B. verursachte das reine Schwefelsäurehydrat eine Abweichung von 45°, das dreifach mit Wasser verdünnte eine von 14° und die Salzsäure eine Abweichung von 180°; nachdem diese Flüssigkeiten während der gleichen Zeit dem Einflusse desselben Stromes unterworfen gewesen waren. Aus dieser bedeutenden Wirkungsdifferenz eines und desselben Stromes

erhellt aber, dafs, wenn dieser auch noch beträchtlich schwächer gewesen wäre, er auf die Salzsäure doch noch einen merklichen polarisirenden Einfluſs ausgeübt haben würde, während er auf das Schwefelsäurehydrat oder dessen Verdünnung keine meſsbare Wirkung mehr gehabt hätte. Hieraus scheint aber auch zu folgen, dafs die Schwefelsäure nicht deswegen polarisirt wird, weil sich in derselben Wasser zersetzt oder freier Wasserstoff und Sauerstoff sich befindet, sondern weil zur Hervorbringung jenes Zustandes der Flüssigkeit ein Strom erforderlich ist von einer solchen Intensität, dafs derselbe Wasser zu zerlegen vermag.

Wenn nun die bis jetzt angeführten Thatsachen es auch so gut als aufser Zweifel setzen, dafs die secundären Ströme, durch Flüssigkeiten erzeugt, von gewöhnlichen chemischen Thätigkeiten unabhängig sind, so ist damit noch nicht bewiesen, dafs die Ursache der elektrischen Polarisation der flüssigen Körper nicht chemischer Art ist. Nach Faraday ist ein Strom von bestimmter Intensität erforderlich, damit durch denselben die chemische Verbindung zweier bestimmten Elemente aufgehoben werde; sollte nun ein Strom, der unter der Zersetzungsstärke ist, bei seinem Durchgange durch den Elektrolyten auf die Verbindungsweise der Bestandtheile des letzteren gar keinen Einfluſs ausüben, keine Veränderung in derselben veranlassen? Diese Frage verneinend beantworten, hiefse, nach meiner Ansicht, eine Behauptung aussprechen, zu welcher Thatsachen durchaus nicht berechtigen. Ich halte es im Gegentheil für sehr wahrscheinlich, dafs ein Strom der genannten Art 1) einen Zustand chemischer Spannung zwischen den Bestandtheilen jedes Molecules der elektrolytischen Flüssigkeit hervorruft, d. h. die chemische Verwandtschaft zwischen den Elementen der binären Atome vorübergehend schwächt, und 2) letztere in Beziehung auf die Elektroden auf eine bestimmte Weise richtet, so nämlich, dafs alle Wasser-

stoffseiten der Wasseratome, z. B. der negativen Elektrode, alle Sauerstoffseiten der positiven Elektrode zugewendet werden. Dieser Zustand der Spannung und einer bestimmten Anordnung hört nun mit seiner Ursache nicht unmittelbar auf, sondern dauert in Folge der Trägheit der Theilchen noch kürzere oder längere Zeit an, und indem nun die Bestandtheile jedes Molecules des Elektrolyten allmälig wieder in ihre normale Relation zu einander treten, z. B. also das Sauerstoff- oder Chlortheilchen wieder in die alte innigere Verbindung mit dem Wasserstofftheilchen zurückkehrt, wird die nämliche Erscheinung veranlafst, die eintritt, wenn Wasserstoff mit Sauerstoff oder Chlor sich verbindet, d. h. es entsteht ein Volta'scher Strom, der vom Wasserstoff zum Sauerstoff, oder, was das Gleiche ist, der von der Flüssigkeitssäule, die mit dem negativen Poldrahte in Berührung stand, zu der Säule geht, welche mit dem positiven Pol unmittelbar communicirte. Oben angeführten Thatsachen zufolge zeigt sich aber wirklich ein Strom von der bezeichneten Richtung.

Ich bin nun weit davon entfernt, die so eben auseinandergesetzte Hypothese für die absolut richtige Erklärung der fraglichen Stromerscheinungen zu halten; allein nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft dürfte es wohl schwer seyn, eine andere Theorie über die so merkwürdige Polarisation flüssiger Körper aufzustellen, und namentlich möchte es der Contacthypothese schwer fallen das Problem zu lösen. Wäre nun meine Ansicht richtig, so würde aus derselben die wichtige Folgerung fliefsen, dafs es zwischen der vollständigen Trennung zweier Elemente von einander und ihrer möglichst innigen chemischen Vereinigung auch intermediäre Verbindungszustände gebe, von denen die Chemie bis jetzt noch nichts weifs, ob es gleich an anderweitigen Thatsachen nicht fehlt, die der ausgesprochenen Vermuthung Raum geben. Meiner Ansicht nach ist der Isomerismus, zum

Theil wenigstens (wie ich dieſs an einem anderen Orte nachzuweisen gesucht habe), eine solche Thatsache.

Aus meiner Hypothese würde weiter folgen, daſs einfache flüssige Leiter der elektrischen Polarisation nicht fähig sind, und in der That zeigt auch das Quecksilber keine Spur derselben. Mir wenigstens ist es durchaus nicht gelungen, selbst nur den schwächsten secundären Strom mit diesem Metalle unter den oben angeführten Umständen zu erhalten. Schlieſslich und nachträglich muſs ich noch einige Bemerkungen über die Volta'sche Polarisation der festen metallischen Leiter beifügen. Aus obigen Angaben erhellt zur Genüge, daſs die Ursache des polarisirten Zustandes der festen Körper eine andere ist, als diejenige, welche die elektrolytischen Flüssigkeiten elektrisch differencirt, und, wie es scheint, ist jene zusammengesetzter Art, d. h. beruht nicht allein auf einem Stromdurchgang. Bringt man in eine U-förmig gebogene Röhre als flüssigen Leiter Quecksilber, und läſst in deren Schenkel die Poldrähte einer Säule eintauchen, so erhält man, wenn die letzteren von der Säule abgetrennt und mit dem Galvanometer verbunden werden, keine Abweichung der Nadeln. Auch polarisiren sich, nach den Erfahrungen Becquerel's, nur diejenigen Poldrähte, welche während des Stromdurchganges mit einer elektrolytischen Flüssigkeit in unmittelbarer Berührung stehen. Aus diesen Thatsachen scheint nun zu folgen, daſs die Polarisation der Poldrähte durch zwei Umstände bedingt wird: erstens durch den Strom der Säule, und zweitens durch die chemische Natur der Flüssigkeiten, in welche die Poldrähte tauchen. In wiefern nun diese beiden Umstände die elektrische Polarisation der Metalle bestimmen, darüber wage ich noch nicht einmal eine Vermuthung auszusprechen; weitere experimentelle Forschungen können allein über diesen Gegenstand Licht verbreiten.

Basel, im October 1838.

Digitized by Google

IX. *Ueber eine merkwürdige Eigenthümlichkeit der elektrischen Spannung.*

Unter diesem Titel hat Hr. C. Doppler, Prof. der Mathematik am polytechnischen Institut zu Prag, in der »*Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften*« (Jahrgang 1837, S. 342) eine Erfahrung beschrieben, die jedenfalls beachtenswerth ist. — Es wurde nämlich entweder eine 3 Fuſs lange Meſsingröhre, oder eine massive, bedeutend dünnere Messingstange zwischen die beiden Taster eines vortrefflichen Fühlhebel-Apparats gebracht, jedoch, der Isolirung wegen, durch genugsam dicke Glasstücke von ihnen getrennt. Schon nach Mittheilung einer geringen Elektricitätsmenge, heifst es nun, fing der Zeiger des Fühlhebels an, sich sehr merkbar zu bewegen, und auf eine allmälig eintretende *Verkürzung* der Stange hinzuweisen; diese Bewegung nahm bei steigender Spannung so rasch zu, dafs man sich genöthigt sah, statt des doppelten Fühlhebels den einfachen anzuwenden, um dem Gange des Zeigers leichter mit dem Auge folgen zu können. Bei jedesmaligem Abziehen oder unwillkührlichem Uebersprungen eines elektrischen Funkens zeigte sich augenblicklich durch das Zurückspringen des Zeigers die eingetretene Verlängerung, die aber bei anwachsender Spannung sogleich wieder in *Verkürzung* überging. — Es wird dann noch bemerkt, diese Versuchen seyen mit einem Plattenpaar angestellt (, also mit einem elektrischen Strom? *P.*); sonst ist über das Verfahren nichts Näheres angegeben.

Digitized by Google

X. *Platinfeuerzeug mit neuem Ventil, nebst Anwendung des letzteren zu Gasometern, Eudiometern und anderen Apparaten;*

von W. Eisenlohr.

Bei der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Freiburg zeigte ich ein von mir erfundenes Ventil vor, welches bei Zündmaschinen, Gasometern und bei manchen andern Apparaten von wesentlichem Nutzen seyn wird, indem es mit grofser Einfachheit die Vortheile vereinigt, dafs es sich nie abnutzt, hermetisch schliefst und äufserst wohlfeil ist. Da man dieses Ventil am besten in seiner Anwendung auf das Platinfeuerzeug kennen lernt, so lasse ich die Beschreibung des letzteren Apparates hier unmittelbar folgen:

Dieses Platinfeuerzeug, welches in Fig. 3 und 4 Taf. I im dritten Theil der wirklichen Gröfse abgebildet ist, besteht: 1) aus einem, durch Quecksilber, verdünnte Schwefelsäure oder irgend einer anderen Flüssigkeit gesperrten Glasventile AB; 2) aus einem Glascylinder CC; 3) einem Platinschwamm D; 4) einer elastischen Feder aus Metalldraht, und 5) einem Gefäfs FF von Glas, Porcellan oder einem anderen Körper.

Das Ventil AB (besonders und in vergröfsertem Maafsstabe abgebildet in Fig. 5) besteht aus einem Glasröhrchen, welches an zwei oder mehreren Stellen zu Kugeln A, B, a aufgeblasen ist. Die Kugel B ist oben oder zur Seite offen und communicirt mit A durch das krumm gebogene Glasröhrchen. Das Röhrchen ist von A bis B mit einer beliebigen Sperrflüssigkeit, am besten mit einer Mischung aus 4 Theilen Wasser auf 1 Theil Schwefelsäure, ganz oder zum Theil angefüllt. Diese Mischung ist besonders zweckmäfsig, weil die Schwefel-

Digitized by Google

säure und das Wasser sehr stark an das Glas adhäriren und folglich *hermetisch schliefsen*; ferner weil diese Mischung wegen der Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser *nie verdunstet*. Von der Kugel *B* kann das in dem Cylinder *C* entwickelte Wasserstoffgas in die Kugel *A* treten, wenn die Sperrflüssigkeit aus dem gekrümmten Röhrchen *AB* durch Vermehrung der Elasticität des Gases in die Kugel *A* gedrückt ist. Aus der Kugel *A* entweicht das Gas nach *a*, dringt durch das Röhrchen *ab* (Fig. 3) entweder in die luftdicht umschliefsende Hülse *de* von Metall oder Glas und strömt durch die feine Oeffnung bei *c* aus; oder es strömt (wie in Fig. 4 Taf. I) unmittelbar durch die gekrümmte und ausgezogene Glasröhre aus. Der Zweck der zweiten Kugel *a* ist, dafs die Blasen, welche in *A* durch die Sperrflüssigkeit gebildet werden, und etwa bis in die obere Oeffnung von *A* dringen, in der zweiten Kugel zerplatzen.

Der *Cylinder C* ist luftdicht in den Deckel *G G*, welcher von Holz oder Metall seyn kann, gekittet. Der Kitt mufs, wenn der Cylinder warm ist, eingegossen werden und eine mehrere Linien dicke Schicht bilden. Er kann aus weifsem Wachs, Harz und Terpenthin zusammengesetzt werden. Der Cylinder kann die Gestalt wie in Fig. 3 oder 4 haben; nur ist letztere zweckmäfsiger, weil der Wulst *pq* das zu weite Emporschnellen beim plötzlichen Aufhören des Drucks auf die Feder verhindert.

Die Feder EE, welche den Cylinder *C* umschliefst, und ihn, wenn er herabgedrückt ist, bei aufhörendem Druck wieder emporschnellt, sitzt auf dem Ringe *HH* auf, dessen Mitte den Cylinder *CC* aufnimmt und dessen Rand auf dem Gefäfse *FF* aufsitzt. Dieser Ring ist von Holz oder Metall, und pafst auf die Oeffnung des Gefäfses *FF*, ohne fest darin zu seyn. In dem Cylinder *CC* hängt an dem Ventil *AB* ein Stück Zink *K* an einem Blei- oder Kupferdraht. Die elastische Feder

kann auch durch irgend eine andere mechanische Vorrichtung ersetzt werden. Diese ist die wohlfeilste und zweckmäfsiger, als wenn der Cylinder z. B. durch einen Schwimmer in die Höhe gedrückt würde.

Das Platinschwämmchen *D* kann, wie in Fig. 3, durch eine fingerhutartige Hülse *mm* von Holz oder Metall vor Staub geschützt werden. Diese Hülse ist an einem Drahte *nn* befestigt, der in dem Ringe *HH* fest gemacht ist. Oder das Platinschwämmchen ist, wie in Fig. 4, von einem feststehenden metallenen Cylinder umgeben.

Die Flüssigkeit in dem Gefäfs *FF* besteht aus der gewöhnlichen Mischung von 1 Schwefelsäure auf 6 Wasser dem Gewicht nach. Das Niveau dieser Flüssigkeit aufserhalb des Cylinders ist durch die Linie *rr* angegeben. Das Zink *K* wird an dem kupfernen Haken so aufgehängt, dafs nach Entwicklung des Wasserstoffgases das Niveau des Wassers im Cylinder etwas niedriger steht als aufsen, etwa in *ss*.

Die Art wie dieses Feuerzeug in Gang gesetzt wird, ist folgende: Zu Fig. 3 bringt man, nachdem die Hülse *de* abgenommen ist, in der Mündung *b* des Glasröhrchens einige Tropfen Sperrflüssigkeit. Diese senken sich und füllen alsdann das gekrümmte Röhrchen von *A* bis *B* an. Hierauf wird die Hülse *de* entweder an das Glasröhrchen gekittet oder aufgeschraubt. Zu Fig. 4 bringt man die Sperrflüssigkeit dadurch nach *AB*, dafs man den Cylinder *CC* mit *HH* aus dem Gefäfs *F* herausnimmt, die Spitze *c* in ein Schälchen mit Sperrflüssigkeit taucht, das offene Ende des Cylinders *C* in den Mund nimmt, und so lange saugt, bis einige Tropfen Sperrflüssigkeit in das Glasröhrchen eingedrungen sind.

Hierauf wird das Zink mittelst eines Häckchens an dem Ventil *AB* aufgehängt und der Cylinder *C* mit dem Ringe *HH* auf das Gefäfs *II* gesetzt. Drückt man nun auf den Deckel *gg*, so geht der Cylinder *C* in die Flüssigkeit herab, das äufsere Niveau *rr* steigt, die Luft

in dem Cylinder *C* wird dadurch zusammengepreſst und drückt die Sperrflüssigkeit aus dem gekrümmten Röhrchen *AB* in die Kugel *A*. Ein Theil der Luft entweicht durch die Oeffnung *c*, und die Säure kann darum an das Zink gelangen. Sobald dieſs geschieht, entwickelt sich das Wasserstoffgas, entweicht anfänglich mit Luft vermischt, zuletzt aber in solcher Mengung, daſs es sich an dem Platinschwamm *D* entzündet. Nun ist die Maschine im Gange. So oft man Feuer haben will, drückt man auf den Deckel *gg*; dadurch geht der Cylinder herab, die Hülse *mm* in Fig. 3 bleibt aber stehen, der Platinschwamm wird von dem comprimirten, bei *c* ausströmenden Gasstrom getroffen, und letzterer entzündet sich. Hat man von der entstandenen Flamme Gebrauch gemacht, so läſst man den Deckel *gg* wieder los, die elastische Feder EE drückt ihn wieder in die Höhe, die Sperrflüssigkeit in *A* tritt zurück in das Röhrchen *AB* und das übrige Wasserstoffgas ist hermetisch abgeschlossen. An dem Zink aber wird das entwichene Gas durch neu entstehendes ersetzt. Von den in Fig. 3 und 4 abgebildeten Maschinen, gebe ich der letzteren den Vorzug, weil sie einfacher ist und die Oeffnung *c* sich nie oxydirt. Sie schmilzt auch nicht zu, wenn sie weit genug ist, und man durch Feilen so viel Glas von der Spitze abgenommen hat, daſs die Masse desselben an der Mündung nicht zu klein ist.

Der Vorzug dieses neuen Platinfeuerzeugs vor dem Döbereiner'schen und anderen Zündmaschinen besteht darin, daſs es

1) viel wohlfeiler ist, indem der messingene Hahn wegfällt;
2) viel dauerhafter ist, indem sich das Ventil nicht abnutzt, wohl aber der Hahn;
3) viel sicherer ist, weil das Wasserstoffgas hermetisch abgeschlossen ist, während der beste Hahn immer einiges Gas durchläſst.

Digitized by Google

4) aus derselben Ursache viel weniger Zink und Schwefelsäure erfordert, also seltner nachgefüllt werden mufs;
5) ohne künstliche Vorrichtung niemals offen bleiben kann und daher ganz gefahrlos ist, und
6) dem in den Laboratorium und anderwärts entstehenden Rost nicht ausgesetzt ist, weil sich kein Metall daran befindet.

Die Form dieser Maschinen kann leicht zu jeder Art von Eleganz gebracht werden. Sie sind aber, bei dem wohlfeilen Preise, die sichersten und gefahrlosesten Feuerzeuge, und werden darum nach dem Urtheil Derer, welche einige ohne Kunst von mir verfertigte Apparate dieser Art sahen, ganz allgemein verbreitet werden. Für die Dauerhaftigkeit bürgen die von mir seit länger als einem Jahre angestellten Versuche. Die Anwendung des oben beschriebenen Ventils auf Gasometer ergiebt sich aus Fig. 6 von selbst; indem man den Glasgefäfsen nur gröfsere Dimensionen giebt. Eben so ist leicht einzusehen, dafs wenn in Fig. 7 der Raum *a* von *b* durch eine Scheidewand getrennt und der Boden *mn* einen Zoll hoch mit Aetzkalilauge bedeckt ist, das Wasserstoffgas aus *b* nicht nach *a* gelangen kann, ohne durch die Aetzkalilauge gegangen zu seyn. Indem es dadurch chemisch rein wird, läfst es sich durch das Ventil und durch die gekrümmte Röhre *dc* leicht in das Eudiometer bringen. Andere Anwendungen dieses Ventils behalte ich mir vor in der Folge mitzutheilen.

Mannheim, im October 1838.

Digitized by Google

XI. *Ueber die Ausdehnung des flüssigen Schwefels; von Hrn. Despretz.*

(*Compt. rend. T. VII p.* 589.)

Schon seit ziemlich langer Zeit ist es in der Physik angenommen, dafs der Ausdehnungscoëfficient der Gase und Dämpfe constant ist, die der flüssigen und starren Körper aber mit der Wärme wächst, oder anders gesagt, dafs die Ausdehnung der Gase und Dämpfe durch eine gerade Linie, die der flüssigen und starren Körper aber durch eine, ihre Convexität gegen die Axe der Temperatur wendende Curve ausgedrückt wird.

Es hat mir von hohem Interesse geschienen, zu untersuchen, ob gewisse Körper, die sich gegen die Wärmewirkungen anomal verhalten, in ihrer Ausdehnung Punkte darbieten, analog denen, welche die Mathematiker besondere nennen. Ich begann mit dem Schwefel, der bekanntlich die Eigenschaft besitzt sich zu färben und zu verdicken, wenn er über seinem Schmelzpunkt allmälig stärker erhitzt wird. Zu dem Ende construirte ich analoge Apparate wie die, welche zu Messung der scheinbaren Ausdehnung der Flüssigkeiten angewandt werden, und dabei fand ich, dafs der Coëfficient der wahren Ausdehnung dieses Körpers mit der Temperatur abnimmt. Hier die Zahlen:

Von	110	bis	130°	C.	Coëfficient: 0,000622
-	110	-	150	-	- 0,000582
-	110	-	200	-	- 0,000454
-	110	-	250	-	- 0,000428.

Mithin würde diese Ausdehnung neuer Art durch eine Curve ausgedrückt, welche ihre Concavität gegen die Axe der Temperatur kehrt. — Diese Beobachtung ist vielleicht nicht ohne Beziehung zu der von Herrn Dumas gefundenen Nichtübereinstimmung zwischen der wirklichen Dichte des Schwefels und der aus dem Atomgewicht berechneten.

Digitized by Google

XII. *Kann die plötzliche Abkühlung eines Theils einer metallischen Masse eine plötzliche Erwärmung anderer Theile derselben zur Folge haben?*

von Profess. H. Schröder in Solothurn.

(Ein in der physikalischen Section der Versammlung deutscher Naturforscher in Freyburg gehaltener Vortrag.)

Es ist bekanntlich eine bei den Metallarbeitern ziemlich allgemein verbreitete Ansicht, dafs eine an einem Ende einem Schmiedefeuer ausgesetzte Metallstange, die man am andern Ende in der Hand hält, dann, wenn man sie aus dem Feuer zieht oder ablöscht, schnell an dem in der Hand gehaltenen Ende eine höhere Temperatur annehme, und dafs die Ursache dieser plötzlichen Erwärmung an dem in der Hand gehaltenen Ende eben in der plötzlichen Abkühlung des anderen Endes zu suchen sey.

Fischer von Breslau, der in dieser Hinsicht einige Versuche angestellt hat, glaubte die Thatsache bestätigt zu finden, und die Ursache in einem, durch die Temperatur selbst veränderten Leitungsvermögen der Metalle suchen zu müssen [1]).

Professor Mousson von Zürich theilte der physikalischen Section der Versammlung schweizerischer Naturforscher in Neuenburg im vorigen Jahre ebenfalls einige Versuche mit, durch welche er die Thatsache selbst bestätigt zu haben glaubte; suchte jedoch dieselbe nicht durch ein verändertes Leitungsvermögen der Metalle, sondern durch eine in Folge der plötzlichen Abkühlung hervorgebrachte Molecularcompression, die ihrerseits selbst

1) Annalen, Bd. XLX S. 507. *P.*

wieder die Quelle einer Temperaturerhöhung seyn müsse, zu erklären [1]).

Da mir die Versuche der beiden genannten Physiker nicht entscheidend schienen in Betreff einer so interessanten Thatsache, als diese wäre, wenn wirklich durch plötzliche Abkühlung eines Theils einer metallischen Masse eine schnelle Temperaturerhöhung anderer Theile derselben hervorgebracht werden könnte, so nahm ich mir vor, eine Reihe von Versuchen anzustellen, wodurch die Thatsache selbst entweder aufser allen Zweifel gesetzt, oder wodurch bewiesen würde, dafs sie nicht existirt, und dafs eine irrthümliche Auffassung anderer Phänomene zur Annahme derselben Veranlassung gegeben habe. Das Mittel, auf directem Wege hierüber in's Reine zu kommen, fand ich im Thermomagnetismus. Und da ich glaube, dafs durch die nachfolgend mitzutheilenden Versuche dieser Gegenstand wirklich zur Entscheidung gebracht ist, so halte ich sie für werth, veröffentlicht zu werden.

Ich verfertigte mir einen sehr empfindlichen Thermogalvanometer, nach der Construction, die Fechner als die geeignetste angegeben hat. Derselbe besteht aus einem breiten Kupferstreifen von einer einzigen Umwindung um ein möglichst astatisches System zweier Magnetnadeln, welches über einem, in ganze Grade eingetheilten Kreise beweglich ist. Ein einfaches Wismuth-Antimon-Element in die mit den Enden des Kupferstreifens verbundenen Quecksilbergefäfse getaucht, reichte bei blofser Anbringung der Handwärme an die Löthstelle hin, wenn das Instrument sorgfältig aufgestellt war, eine constante Ablenkung von 80° bis 85° hervorzubringen. Ich löthete nun auf die Löthstelle des Wismuth-Antimon-Bogens selbst das Eine Ende eines anderen Metalls, so dafs dessen freies Ende einer Wärmequelle ausgesetzt

1) Annalen, Bd. XXXXIII S. 410. *P.*

werden konnte, die keinen directen Einfluſs auf die Löthstelle des Wismuth-Antimon-Bogens auszuüben vermochte und wartete den Zeitpunkt ab, bis zu welchem die Temperatur des erhitzten Metalls durch dessen ganze Ausdehnung constant geworden war, d. h. bis zu welchem die Nadel eine constante Ablenkung angenommen hatte, hielt das Auge fest auf die Nadel gerichtet und liefs durch einen Gehülfen plötzlich die Wärmequelle entfernen, und das erhitzte Metallende schnell abkühlen. Wenn nun diese plötzliche Abkühlung des erhitzten Endes auf irgend eine Weise eine Temperaturerhöhung am andern Ende zur Folge hätte, so müfste sich diese nothwendig der Löthstelle mittheilen, und die Nadel müfste, ehe sie in Folge der beginnenden Abkühlung zurückweicht, vorher noch eine Bewegung im Sinne der Erwärmung machen.

Aber wie ich auch die Umstände des Versuchs abändern mochte, nie habe ich etwas Aehnliches beobachten können; sondern die Nadel blieb immer eine Zeit lang unverändert stehen, bis dafs die Wirkung der Abkühlung sich auf gewöhnliche Weise bis zur Löthstelle fortpflanzen konnte, und zeigte dann unmittelbar die beginnende Abkühlung an. Die Zeit, welche verging, ehe die Wirkung der Abkühlung bis zur Löthstelle fortschreiten konnte, schien mir jedoch in den meisten Fällen etwas länger, als die Zeit, welche zwischen dem Anfang der Erhitzung des freien Metallendes und der ersten Bewegung der Nadel im Sinne einer Erwärmung der Löthstelle verstrich, ohne Zweifel weil die Temperaturdifferenz zwischen dem erhitzten Metallende und dem Abkühlungsmittel in den meisten Fällen bald viel kleiner war, als die Temperaturdifferenz zwischen dem Metallende und der Wärmequelle. Da ich jedoch hierüber keine Messungen angestellt habe, so behalte ich mir in Betreff der Ursache dieser Erscheinung noch besondere

Digitized by Google

Versuche vor, ehe ich ein definitives Urtheil darüber fällen will [1]).

Ich habe diese Versuche unter sehr abgeänderten Umständen angestellt, mit Streifen, Drähten und Klötzen von Eisen, Kupfer, Zink und Messing von den verschiedensten Dimensionen, von der Länge von zwei Fufsen bis zu der von einem halben Zoll, bei Anwendung niedriger und hoher Temperaturen, die ich am zweckmäfsigsten mit einer Aeolipile hervorbringen konnte; indem ich als Abkühlungsmittel entweder die Luft, oder Wasser, oder Quecksilber anwandte, als thermogalvanisches Element, was immer für zwei Metalle: aber nie hat sich in Folge der Abkühlung des erhitzten Endes ein weiteres Vorrücken der Nadel gezeigt.

Da diese Versuche alle ein negatives Resultat gegeben haben, so halte ich für unnöthig sie specieller zu beschreiben; ziehe jedoch aus denselben entschieden die Folgerung, dafs die mehrfach besprochene Thatsache *nicht* existirt. Wie sich versteht, gab bei allen erwähnten Versuchen eine plötzliche Erhitzung des freien Metallendes auch niemals eine der Erwärmung vorhergehende Abkühlung der Löthstelle zu erkennen.

Ich war nun überzeugt, dafs die Phänomene, welche Hr. Prof. Mousson beobachtet hat, eine andere Auffassung und Erklärung fordern, als die, welche er von denselben gegeben hat.

Die Annahme desselben, dafs die durch plötzliche Abkühlung hervorgebrachte Molecularcontraction auf entfernte Theile einer Metallmasse die Wirkung einer Pressung auszuüben vermöge, ohne dafs eine besondere *Gestalt* die Bedingung zu dieser Pressung seyn müsse, schien mir von Anfang unstatthaft. Allein ich glaubte doch, dafs

1) Auch dürfte der Umstand hiebei mitwirken, dafs die Nadel in jeder Stellung constanter Ablenkung viel weniger empfindlich für eine *kleine* Temperaturveränderung ist, als im Anfange des Versuchs, wobei ihre Stellung die günstigste, nämlich auf 0° ist.

eine solche momentane Pressung auf die *inneren* Theile einer Metallmasse, deren äufsere Theile plötzlich abgekühlt werden, stattfinden müsse, und zu Entwicklung specifischer Wärme momentan Veranlassung werden könne. Ich hoffte diefs thatsächlich nachweisen zu können, wenn ich die innere Fläche einer ausgehöhlten Metallmasse, die dann erhitzt und hierauf plötzlich von Aufsen abgekühlt wird, zur Löthstelle eines thermogalvanischen Elementes machte. Ich liefs daher in einen eisernen Cylinder von einem halben Zoll Durchmesser und ungefähr gleicher Höhe seitlich einen Eisendraht einschrauben, und die Masse von oben bis etwa in die Mitte ihrer Höhe cylindrisch aushöhlen, so dafs die Weite der Höhlung etwa drei Linien betrug. Auf die innere Grundfläche dieser Höhlung, also etwa in der Mitte der Masse, löthete ich nun einen zwei Linien dicken Kupferdraht, so dafs er das Eisen aufserdem nirgends berührte. Ich setzte die Enden des Eisen- und Kupferdrahtes mit den Quecksilbergefäfsen des Galvanometers in Verbindung und erhitzte mit der Weingeistlampe den eisernen Klotz. Wenn hier die äufseren Theile plötzlich sehr schnell abgekühlt werden, so müssen die inneren, so schien es mir, momentan eine Pressung erleiden, durch welche specifische Wärme an der Löthstelle entwickelt wird. Um die Umstände möglichst günstig einzurichten, beobachtete ich zuerst die successiven Stellungen der Nadel bei fortdauernder Erhitzung des Elementes, und fand, dafs sie nur bis auf 72° Ablenkung kam, dann eine kurze Zeit unveränderlich stehen blieb, hierauf aber bei stets fortschreitender Erhitzung nicht nur mit beschleunigter Geschwindigkeit wieder auf 0° zurückkam, sondern nach und nach sogar eine entgegengesetzte Ablenkung von etwa 65° erreichte. Es hatte sich also das elektromotorische Verhältnifs des Eisens zum Kupfer, sofern es von der Temperaturdifferenz der Löthstellen bedingt ist, während der zunehmenden Erhitzung umgekehrt. Ich benutzte

Digitized by Google

diesen Umstand, indem es mir nun leicht war, die Weingeistlampe in eine solche Entfernung von dem eisernen Klotz zu bringen, dafs die Nadel, nachdem sie vorher eine positive Ablenkung von 72° erreicht hatte, unter fortdauernder Erhitzung wieder zurückkehrte, und nahe bei 0° constant stehen blieb. In der That befand sich dieselbe nun in einer Stellung, bei welcher das Instrument seine volle Empfindlichkeit hatte, und die kleinste momentane Annäherung der Flamme war hinreichend, um eine, nach etwa 12 Secunden erfolgende, stofsartige Bewegung der Nadel auf die negative Seite über den Nullpunkt hinaus hervorzubringen, so dafs sie erst nach mehreren Schwingungen wieder zu einer constanten Stellung kam. Die Temperatur der äufseren Theile des Eisens war die der anfangenden Dunkelrothglühhitze. Ich hielt das Auge nun unverwandt auf die Nadel, und liefs durch einen Gehülfen die Eisenmasse plötzlich bis zu zwei Drittel ihrer Höhe von unten in Quecksilber ablöschen. Allein die Nadel blieb unverrückt, und zeigte erst nach einigen Secunden unmittelbar eine schnelle Abkühlung an, indem sie sich dem Maximum der positiven Ablenkung von 72° allmälig näherte, dort einen Augenblick anhielt und dann wieder zurückkehrte. Es war also auch unter diesen, für die Wahrnehmung einer durch Abkühlung hervorgebrachten Molecularcompression und dadurch momentaner Entwicklung specifischer Wärme der inneren Massentheile, so günstigen Umständen, bei einem so empfindlichen Instrumente, *nichts* davon wahrzunehmen. Allerdings wider meine Erwartung.

Wenn ich auch hieraus nicht schliefsen will, dafs die Entwicklung specifischer Wärme unter diesen Umständen überhaupt nicht stattfindet, so ergiebt sich doch wenigstens, dafs sie sehr unbedeutend ist, und unter den günstigsten Umständen nicht einmal bemerkt wird; dafs sie also der Grund so auffallender Erscheinungen, wie

sie Hr. Prof. Mousson beobachtet hat, unmöglich seyn könne.

Nachdem ich mich auf diese Weise durch directe Versuche überzeugt hatte, dafs eine merkliche Erwärmung irgend welcher Massentheile eines metallischen Körpers durch plötzliche Abkühlung anderer Theile, und umgekehrt, unter allen Umständen nicht stattfindet, mufste ich mir nun noch zur Aufgabe machen, die richtige Erklärung der Phänomene zu geben, welche zu der entgegengesetzten Annahme Anlafs gegeben haben.

Hr. Prof. Mousson höhlte das eine Ende einer eisernen Stange cylindrisch aus, deckte das so gebildete Reservoir mit einer Platte vom nämlichen Metall zu, die eine sehr kleine Oeffnung hatte, füllte dasselbe mit Quecksilber, und bildete auf diese Weise eine Art Gewichtsthermometer, wie er sich ausdrückt, welches aus der Menge Quecksilbers, die herausgetrieben wird, einen Schlufs auf die Temperaturerhöhung zu machen erlaubt. »Der Versuch gelang auf diese Weise, sagt Hr. Prof. Mousson, selbst nachdem die Stange in Folge längerer Einwirkung einer constanten Wärmequelle einen Zustand bleibender Temperatur angenommen hatte.« Das heifst, wenn das erwärmte Ende plötzlich abgekühlt wurde, wurde an dem andern Ende eine neue Quantität Quecksilber ausgetrieben. Hr. Prof. Mousson giebt die Dimensionen der Stange, mit der er diesen Versuch angestellt hat, nicht an. Allein ich glaube, dafs der Versuch nur dann gelingen kann, wenn 1) die Temperatur des mit dem Quecksilberreservoir versehenen Endes der Stange selbst sehr hoch wird, und 2) wenn die Wände dieses Reservoirs dünn sind. So wie man die Stange dann aus dem Feuer zieht, kühlen sich schnell die dünnen Wände des Reservoirs in der Luft ab, und bieten dem in seiner ganzen Masse nicht eben so schnell abgekühlten Quecksilber nicht mehr einen hinreichenden Raum dar,

Digitized by Google

so dafs dasselbe zum Theil herausgepreſst werden muſs. Ich habe zum Ueberfluſs noch einen anderartigen Versuch gemacht, um mich zu überzeugen, dafs eine Erwärmung hiebei nicht im Spiele ist. Ich nahm eine prismatische eiserne Stange von $1\frac{1}{2}$ Fufs Länge und $\frac{3}{4}$ Zoll Dicke, höhlte sie an einem Ende halbkugelförmig aus, und deckte die Oeffnung durch eine eiserne Platte zu, welche durch einen feinen Kork ein empfindliches Lufthermometer so trug, dafs dasselbe in der Höhlung schwebte; und dafs eine feine Communication des inneren Raumes derselben mit der äufseren Luft blieb, damit zwar wohl eine Erwärmung der Luft im Thermometer, aber nicht eine Pressung auf die Glaswände desselben, wenn der Raum enger würde, stattfinden könne. Wenn ich auf diese Weise das Maximum der Temperatur abwartete, die das Lufthermometer annahm, während das andere Ende, 8 Zoll lang, dem Feuer einer Esse ausgesetzt war, und dann die Stange plötzlich aus dem Feuer zog, und mit Wasser ablöschte, so war nun keine Spur von einem Steigen des Lufthermometers wahrzunehmen, wohl aber mufste mehr als eine Minute vergehen, ehe es merklich zu sinken anfing. — Ich glaube, dafs hiedurch die Folgerung direct widerlegt ist, die Hr. Prof. Mousson aus seiner Beobachtung gezogen hat. Derselbe glaubte die Erscheinung noch auffallender hervorbringen zu können, wenn er eine noch leichter ausdehnbare Substanz als das Quecksilber in Anwendung brächte. Er nahm daher »eine hohle eiserne Kugel von 5 Centim. Durchmesser auf Einen Centim. Dicke. Sie wurde durch eine sehr genau adjustirte Platte mit sehr kleiner Oeffnung geschlossen, und blieb also mit Luft gefüllt, die eine freie Communication nach Aufsen hatte. Nachdem sie so lange über eine Weingeistlampe gehalten wurde, bis sie eine permanente Temperatur hatte, wurde sie schnell in kaltes Wasser getaucht. Sogleich wurden heftig einige Gasblasen aus-

getrieben, und erst nachher fing die Flüssigkeit an, in's Innere der Kugel zu dringen.«

Hier ist offenbar blofs die plötzliche Verkleinerung des Raums die Ursache der Erscheinung, und ich habe mich überzeugt, dafs man dieselbe in sehr auffallendem Grade an jedem empfindlichen Thermometer beobachten kann. Wenn ich mein in Zehntelgrade getheiltes Thermometer, zu Höhenmessungen durch Beobachtung der Siedhitze bestimmt, in etwa 70° bis 75° heifses Wasser tauche und dann rasch herausziehe, so steigt dasselbe im Augenblicke des Herausziehens sprungweise um 2 bis 3 Zehntelgrade, die an der Röhre desselben eine Länge von mehr als 3 Linien einnehmen, und fängt dann erst an schnell zu sinken. Mit der bekannten Erklärung dieser Erscheinung fällt somit diejenige der Versuche des Hrn. Prof. Mousson ganz zusammen; und es ergiebt sich zugleich aus den bisherigen Versuchen, dafs der innere Raum eines hohlen Körpers von Metall, Glas etc. durch plötzliche Abkühlung der Aufsenwand desselben augenblicklich verengert wird, ohne dafs dadurch auf die inneren, noch erwärmten Theile der Wand selbst eine solche Pressung ausgeübt wurde, dafs dadurch eine merkliche Quantität specifischer Wärme frei werden könnte.

Es ist nun auch zugleich klar, dafs die Ansicht der Metallarbeiter von der plötzlichen Temperaturerhöhung des in der Hand gehaltenen Endes einer Stange, wenn das andere, aus dem Feuer genommen oder abgelöscht wird, auf einer Täuschung beruht. Erstlich warten sie das Maximum der Temperatur an dem Ende, das sie in der Hand haben, in der Regel nicht ab, und es mufs eine Temperaturerhöhung also nothwendig auch dann noch erfolgen, wenn sie die Stange aus dem Feuer ziehen. Auch machen sie die Beobachtung in der Regel nur bei Stangen, welche solche Dimensionen haben, dafs sie bald an dem gehaltenen Ende, was man nennt, handwarm werden, oder eine Temperatur von 40° bis 50° errei-

Digitized by Google

chen, die die Erfahrung gerade nach ausmahlen, vorab. Wenn es die nordens nicht, die in der Lampe brennen, und nehmen sich nachher natürlich verbrennen, wenn die Lampe nicht mehr brennt. Daß es aber nur nehmen es jetzo schreiben, wenn sie die Stange aus den Feuer nehmen, als wenn sie dieselbe hinein stecken, nicht nur darin stecken sind zu haben, daß sie dieselbe beim Herausnehmen leiter anlassen müssen, als wenn die Stange mit Einem Male auf der Esse anfängt.

Ich habe nun nach der Bekanntung Fischer's er nur anderen Prüfung zu unterwerfen, worauf die Neuheit die Wirkung mit schneller Entfernung anlieu, wenn der dieser seinen Ende aus der Flamme genommen aber Augenblick wird, so lange die Temperatur der Metalle noch nicht eine genommene geworden, als wenn man dieselbe in der Flamme selbst, in Feuer oder einer Flamme, oder Silber-Löffel, und erhitzte über einer Flamme die eine Ende so lange, bis es ganz glühend glühet. Sind eben wenn an weniger aufing, und gab dann Wasser an das Ende Löffel. Silber-Löffel sich schnell ab, so daß der Löffel nicht mehr gehalten werden konnte. Löffel verkühlt noch Versuch, wenn ich ihn wiederholt sagt Fischer, daß dann Fortpflanzung der Wärme an das Ende des Wassers, Fischer, Versuch, und die Hitze des Löffels nicht den Grad erreicht hat, bei welcher das Wasser nicht eigentlich verdampft, sondern das Leidenschaftliche Phänomen eintritt.

Diese Beobachtung, die Entdeckung Fischer's gerade noch sehr gering, seine Tauschung auf ganz gleiche Art, wie bei der an seiner, wenn man die Hände hier hingehen. Wenn es in der Löffel Wasser gebe, so sich nicht, wenn die Hände in dasselbe eintauchen. Hitze denselben unerträglich finden. Daß bei einer bestimmten Temperatur Wasser das Leidenschaftliche Phänomen eintritt, das nicht empfinden will, ist auch begreiflich, denn wenn ein solcher Löffel bis zu dem

cher Temperatur erhitzt werden soll, während man ihn doch am Stiel noch mit der Hand soll halten können, so mufs es ein grofser Löffel seyn, der also das nöthige Gewicht schon haben wird, damit die Haut gehörig angedrückt ist, wenn man ihn am Ende des Stiels hält.

Obgleich Fischer's Ansichten hiernach wenig Berücksichtigung zu verdienen scheinen, so habe ich mich doch auch in Betreff dieser Versuche durch mein Galvanometer überzeugt, dafs die Schlüsse, die Fischer aus seinem Gefühle gezogen hat, unstatthaft sind; wenigstens für Eisen.

Ich löthete einen Bogen von Eisen- und Kupferdraht von etwa $1\frac{1}{4}$ Linie Durchmesser zusammen, und an die Löthstelle noch einmal einen Eisendraht von $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge. Ich erhitzte nun das freie Ende des letzteren, während die Enden des Bogens durch den Galvanometer zur Kette geschlossen waren, durch die Flamme einer Aeolipile etwa einem halben Zoll weit. Der Draht war so weit glühend geworden, während die Nadel auf eine Ablenkung von 30° gekommen war. Ich zählte nun, während das Drahtende fortwährend in der Flamme blieb, die Zeiten, welche verflossen, bis dafs die Nadel successiv die Ablenkungen von 50°, 60° und 65° erreicht hatte, und fand nach der Reihe die Zeiten von 19, 28,5 und 23 Secunden. Als die Aeolipile weggenommen war, kam sie noch auf das Maximum der Ablenkung von 72°. Hierauf wiederholte ich unter ganz gleichen Umständen den Versuch, liefs den Draht glühend werden, bis die Nadel eine Ablenkung von 30° hatte, liefs in diesem Momente durch den Gehülfen die Flamme wegziehen und zählte die Zeiten, welche die Nadel nun brauchte, um bis auf eine Ablenkung von 50° und 60° zu kommen. Sie waren 19,5 und 29 Secunden. Also nahe dieselben, und jedenfalls nicht kürzere Zeiten. Für Eisen gilt also die Behauptung Fischer's, die in sich ohnehin keine Wahrscheinlichkeit hat, ge-

Digitized by Google

wifs nicht. Sollte eine Wiederholung dieser Versuche mit Silber und Platin nöthig scheinen, wie mir in Freiburg bemerkt wurde, so werde ich sie nachholen. [1])

XIII. *Ueber das Schilfglaserz; von J. Fr. L. Hausmann und Fr. Wöhler.* [2])

1. Mineralogische Bemerkungen, von Hausmann.

Das *Schilfglaserz* gehört zu den seltensten Erzeugnissen der reichen Gänge des Sächsischen Erzgebirges. Auch soll es zu Kapnick in Siebenbürgen vorgekommen seyn. Es ist schon seit langer Zeit bekannt, aber eine chemische Analyse desselben mangelte bisher gänzlich. Das Material zu den nachfolgenden Untersuchungen lieferten hauptsächlich zwei Stücke in meiner Sammlung. Auf dem einen derselben befinden sich mehrere, bis zu $\frac{1}{2}$ Par. Zoll grofse, aber nicht vollkommen ausgebildete Krystalle jenes Erzes, in Verbindung mit Bleiglanz, Schwefelkies, Manganspath, Kalkspath, Bergkrystall; das andere Stück,

1) Obwohl die Resultate der vorstehenden Untersuchung sicher keiner Bestätigung mehr bedürfen, so glaube ich doch bemerken zu müssen, dafs Hr. Crahay, Prof. am Athenaeo in Maestricht, wie ich neulich beim Durchblättern der *Correspondance mathématique et physique* (*T. VI p.* 324) gefunden, bereits i. J. 1830 zu ganz gleichen Schlüssen über den betreffenden Gegenstand gelangt ist. Auch er konnte an dem Thermometer, das in eine mit Quecksilber gefüllte Vertiefung an einem Ende einer Eisenstange getaucht war, wenn das andere Ende zuvor erhitzt und dann rasch abgekühlt wurde, kein Steigen, sondern nur ein Sinken beobachten. Dasselbe bezeugt überdiefs am genannten Ort Hr. Quetelet, der die nunmehr hinlänglich widerlegte Behauptung auf der Naturforscher-Versammlung zu Heidelberg i. J. 1829 kennen gelernt hatte. *P.*

2) Der Königl. Societät der Wissenschaften zu Göttingen unter dem 8. September 1838 vorgelegt. S. Götting. gel. Anzeigen, Jahrg. 1838, 152. Stück.

welches aus dem Nachlasse des Hofr. Stromeyer stammt, und diesem von dem Herrn Berghauptmann Freiesleben mitgetheilt worden war, enthält das Schilfglaserz theils derb, theils in kleinen, gröfstentheils unvollkommenen Krystallen, mit Rothgiltigerz, Schwefelkies, Bergkrystall. Ein Paar Krystalle des ersten Stückes dienten zur Untersuchung der Structur, zur Bestimmung des specifischen Gewichtes, und zur chemischen Analyse. Von dem zweiten Stücke wurde ein Theil ebenfalls zur chemischen Analyse verwandt; und ein kleiner von denselben abgelöster Krystall, mit ausgezeichnet glatten und glänzenden Flächen, zur Messung der Winkel benutzt.

Ob das in Cronstedt's Mineralogie [1]) als *Argentum Antimonio sulphurato mineralisatum* aufgeführte Mineral von Bräunsdorf in Sachsen jenes Erz war, läfst sich wohl nicht mit völliger Gewifsheit ausmachen; doch ist es nicht ganz unwahrscheinlich. Die von Romé de l'Isle [2]) gegebene Beschreibung des mit dem Namen *mine d'argent grise antimoniale* bezeichneten Erzes, wobei Cronstedt citirt worden, pafst so gut auf das Schilfglaserz, dafs es nicht zweifelhaft zu seyn scheint, dafs jener genaue Forscher diefs Mineral vor sich hatte. Herr Berghauptmann Freiesleben hat zuerst eine vollständige äufsere Beschreibung von diesem Erze, und genauere Nachrichten über sein Vorkommen mitgetheilt [3]). Auch ist von ihm der auf die schilfartige Reifung der Krystalle sich beziehende Name »*Schilfglaserz*« demselben beigelegt worden. Ueber die Structur und die Winkel an den Krystallen dieses Minerals hat William Phillips in seiner Mineralogie die erste genauere Kunde ertheilt [4]).

1) *Försök til Mineralogie.* 1758. *p.* 157.

2) *Cristallographie.* 2. *Ed. T. III. p.* 54.

3) S. dessen Beiträge zur mineral. Kenntn. von Sachsen. 2. Lief. p. 97 u. f.

4) *An elementary Introduction to the Knowledge of Mineralogy.* 3. *Ed. p.* 290.

Digitized by Google

Auch in der Charakteristik des Mineralsystems von Herrn Prof. Breithaupt [1]) finden sich einige von dem Herrn von Weifsenbach herrührende Winkelangaben. Diese von jenen Messungen etwas abweichenden Bestimmungen gründeten sich indessen nur auf Messungen mit dem Anlege-Goniometer. Phillips bestimmte dagegen die Seitenkanten-Winkel des von ihm als Grundform angenommenen, geschoben vierseitigen Prisma, mit dem Reflexions-Goniometer, wobei von ihm aber ein Spaltungsstück angewandt wurde. Die übrigen Neigungen der von ihm beobachteten Flächen scheinen mit dem Anlege-Goniometer gemessen zu seyn, und entfernen sich offenbar von der Wahrheit mehr und weniger, indem bei dem Versuche, sie durch Rechnung von einer Grundform abzuleiten, sich bedeutende Unterschiede ergeben haben, und bei einer Fläche die Angaben der Winkel sogar von der Art sind, dafs sie gar nicht mit einander bestehen können. In der Beschreibung der Heuland'schen Mineraliensammlung [2]) hat Lévy verschiedene Krystallisationen des Schilfglaserzes aufgeführt. Er nimmt mit Phillips als Grundform ein gerades, geschoben vierseitiges Prisma von 100° und 80° an, bei welchem das Verhältnifs einer Seite der Basis zur Höhe ungefähr =20 : 7. Die Neigungen der secundären Flächen sind nicht angegeben. Aus diesen Gründen war eine genauere Bestimmung der Krystallformen des Schilfglaserzes wünschenswerth.

Die Art der Symmetrie in den Combinationen der Flächen zeigt, dafs das Krystallisationensystem des Schilfglaserzes ein *trimetrisches* und als Grundform ein *Rhom-*

1) Dritte Aufl. S. 267.

2) *Description d'une Collection de Minéraux formée par M. Henri Heuland, par A. Lévy.* 1837. *T. II. p.* 367. *Pl. L* Fig.* 2—5. Dieſs Werk konnte bei dem, was ich im 152sten Stücke der Göttingischen gel. Anzeigen von 1838 über das Krystallisationensystem des Schilfglaserzes mitgetheilt habe, noch nicht benutzt werden, daher eine neue Bearbeitung dadurch veranlafst worden.

benoctaëder anzunehmen ist, dessen Flächen aber von mir bis jetzt nicht beobachtet worden. Das System hat im allgemeinen Habitus Aehnlichkeit mit dem des Graubraunsteins oder Manganits, und ist besonders reich an Flächen der horizontalen Zone und der zweiten verticalen Diagonalzone. Die ersteren, welche in der Richtung der Hauptaxe mehr oder weniger verlängert zu seyn pflegen, kommen entweder allein mit den horizontalen Flächen (A), oder in Verbindung mit Flächen der zweiten verticalen Diagonalzone, seltener mit Flächen der ersten verticalen Diagonalzone oder anderer Zonen vor.

Die Krystallisation, welche zur Fundamental-Bestimmung diente, indem die Neigungen ihrer Flächen mit dem Reflexions-Goniometer gemessen werden konnten, ist ein geschoben vierseitiges Prisma, dessen Seitenflächen mit n bezeichnet werden mögen, an den scharfen Seitenkanten durch Flächen B abgestumpft, und an den Enden durch gegen letztere gesetzte Flächen o zugeschärft (Fig. 10 Taf. I). Es konnte sowohl die Neigung von n, als auch die von o gegen B gemessen und die Messung dadurch controlirt werden, dafs sich die Neigungen der zu beiden Seiten einer Fläche B liegenden Flächen n und o bestimmen liefsen. Auf diese Weise ergab sich die Neigung von n gegen B zu 135° 30′, daher die gegenseitige Neigung der Flächen $n = 91°$ und 89°; und die Neigung von o gegen B zu 146°, daher die Gröfse der durch die Flächen o gebildeten Zuschärfungskante $= 68°$. Werden nun die von Phillips mit M bezeichneten Flächen, denen Blätterdurchgänge parallel sind, als diejenigen angenommen, deren Neigung dem Verhältnisse unter den Horizontalaxen der Grundform (Fig. 8 Taf. I) $= CB' : CB$ entspricht, und die Flächen n darauf bezogen, so kommt diesen das Zeichen $BB'\frac{1}{6}$ zu, und die gegenseitige Neigung der Flächen $M(E)$ ergiebt sich zu 99° 48′ und 80° 12′, welches von der Bestimmung durch Phillips nur um 0° 12′ abweicht. Unter den von Lévy aufge-

Digitized by Google

führten Krystallisationen befindet sich eine mit Flächen eines Rhombenoctaëders (4. Var. Fig. 5), die, wenn sie in der Combination mit den Flächen M (E) sich finden sollten, gegen diese gesetzt seyn würden. Werden nun jene von Lévy mit $b\frac{1}{2}$ bezeichneten Flächen als die *primären* angenommen, so sind die Flächen, welche bei ihm das Zeichen e' führen, dieselben, welche Phillips mit c' bezeichnet hat $=D$, oder die Gränzflächen, welche dem Axenverhältnisse $CB : CA$ (Fig. 8 Taf. I) entsprechen, und die kleineren Seitenkanten der Grundform abstumpfen. Die gegenseitige Neigung dieser Flächen wird von Phillips zu 130° 8′, von Breithaupt zu 130° angegeben. Legt man die vorhin angegebene Neigung der Fläche o zur Bestimmung der Neigung der Fläche D zum Grunde, so kommt man jenen Winkelangaben durch die Annahme am nächsten, dafs die Fläche $o = BA\frac{5}{17}$, indem dann die gegenseitige Neigung der Flächen $D = 130°\ 18'$. Durch die Bestimmung dieses und des Neigungswinkels der Flächen E wird die Berechnung der Kantenwinkel des primären Rhombenoctaëders (Fig. 8 Taf. I) möglich, welche $=135°\ 48'$ (D'), 126° 58′ (D), 71° 26′ (E).

Die horizontalen Flächen (A), welche weder von Phillips, noch von Lévy angeführt sind, habe ich an einer Krystallisation, welche mein Sohn zu Clausthal besitzt, beobachtet (Fig. 9 Taf. I).

Von der horizontalen Zone sind mir aufser den Gränzflächen B', B, E, und den Flächen $BB'\frac{1}{6}$, nur noch die Flächen $B'B2$, mit der gegenseitigen Neigung von 134° 20′ und 45° 40′ und der Neigung gegen die Flächen B von 212° 50′, an einem Krystall in der Sammlung meines Sohnes, vorgekommen. Der Versuch, einige andere von Phillips und Breithaupt angeführte Flächen derselben Zone von dem Neigungsverhältnisse der Flächen E, oder dem Verhältnisse unter den Horizontalaxen abzuleiten, hat Folgendes ergeben:

Den von Phillips angegebenen Flächen mit		kommen am nächsten Flächen mit	
dem Zeichen	der gegenseitigen Neigung von	dem Zeichen	der gegenseitigen Neigung von
g'	119° 40′ u. 60° 20′	$B'B\frac{3}{2}$	121° 22′ u. 58° 38′
g^2	139 u. 41	$B'B\frac{7}{3}$	140 18 u. 39 42
g^3	167 u. 13	$B'B7$	166 16 u. 13 44

Der von Breithaupt angegebenen Fläche mit der Neigung von 113° und 67° kommt am nächsten die Fläche mit dem Zeichen $B'B\frac{5}{4}$ und der Neigung von 112° 4′ und 67° 56′. Lévy hat zwei Arten secundärer Flächen der horizontalen Zone angegeben, welchen nach meiner Methode die Zeichen $BB'2$ und $BB'3$ zukommen, jene (g^3) mit Neigungen von 61° 24′ und 118° 36′; diese (g^2) mit Neigungen von 43° 12′ und 136° 48′.

Von der zweiten verticalen Diagonalzone habe ich aufser den bereits angeführten Flächen D und $BA\frac{5}{16}$, noch die Fläche $BA\frac{1}{3}$ beobachtet, dieselbe, welche bei Lévy das Zeichen $e^{\frac{1}{3}}$ führt; deren gegenseitige Neigung $=71°\ 30'$ und $108°\ 30'$, und deren Neigung gegen B $=144°\ 15'$. Bei dem Versuche, zwei andere von Phillips angegebene Flächen derselben Zone auf das Neigungsverhältnifs der Fläche D zu beziehen, hat es sich ergeben, dafs man seinen Winkelangaben am nächsten kommt, wenn man seine Flächen $c^2 = BA\frac{3}{1}$, und seine Flächen $c^3 = BA\frac{1}{4}$ setzt. Die gegenseitige Neigung der ersteren beträgt dann 61° und 119°, wogegen sie von Phillips zu 60° 56′ und 119° 4′ angegeben worden; und die Neigung der letzteren, 56° 44′ und 123° 16′, wogegen sie nach Phillips $=57°\ 45'$ und $122°\ 15'$ seyn soll.

Von der ersten verticalen Diagonalzone hat Phillips eine Fläche beobachtet, welche von ihm mit a bezeichnet worden. Die von ihm zugleich angegebenen Neigungen stehen aber unter einander so sehr im Widerspruche, dafs nicht mit Sicherheit ausgemittelt werden

kann, welchem Verhältnisse sie entspricht. Der von Lévy mit $a^{\frac{1}{2}}$ bezeichneten Fläche kommt nach meiner Methode das Zeichen $B'A\frac{1}{2}$ zu, und ihre gegenseitige Neigung mifst 62° 26′ und 117° 34′.

Die theils von mir, theils von Phillips und Lévy wahrgenommenen Combinationen sind folgende:

$2A.2B.4B'B2$ (Fig. 2).
$\quad\quad\quad

basischer Blätterdurchgang vorhanden seyn. Es ist mir nicht gelungen, diese Blätterdurchgänge wahrzunehmen.

In Krystallen zeigt das Schilfglaserz theils einen muscheligen, theils einen unebenen Bruch; derbe Massen haben nur den letzteren.

Das specifische Gewicht eines Krystalls wurde bei der Temperatur des Wassers von 23° C. =6,194 gefunden.

Die Härte ist nach der von Mohs angenommenen Scala =2...2,5.

Das Erz ist wenig spröde;
undurchsichtig;
von einer Farbe, die zwischen stahl- und schwärzlich bleigrau das Mittel hält, stahlgrau anlaufend;
metallisch glänzend; auf den Krystallflächen von verschiedenen Graden der Stärke nach ihrer verschiedenen Glätte; auf den gereiften Flächen zuweilen mit einem Schiller; auf dem muscheligen Bruch von stärkerem Glanz als auf dem unebenen; der Strich nicht merklich verändert.

Vor dem Löthrohre auf der Kohle entwickelt das Schilfglaserz Schwefelgeruch, setzt Antimonoxyd- und Bleioxyd-Beschlag ab, und hinterläfst ein Silberkorn, welches, mit Borax behandelt, zuweilen eine Kupferreaction wahrnehmen läfst.

II. Chemische Analyse, von Wöhler.

Die Analyse dieses Minerals, welches sich durch das Verhalten vor dem Löthrohre und durch eine vorläufige nähere Untersuchung als ein Doppel-Sulfantimonit von Silber und Blei zu erkennen gab, veranlafste mich, zunächst einige Versuche über das Verhalten solcher Verbindungen in Wasserstoffgas, bei Glühhitze, anzustellen, um, wo möglich, eine einfachere Bestimmungsmethode des Schwefels darauf gründen zu können. Da Schwefelantimon und Schwefelsilber, für sich in einem

Strome von Wasserstoffgas erhitzt, nach der Beobachtung von H. Rose, ihren ganzen Schwefelgehalt verlieren, so war, zumal bei der bestehenden Affinität zwischen Silber und Antimon, zu erwarten, dafs sie sich eben so verhalten würden, wenn sie mit einander verbunden sind. In der That ist diefs, wie der Versuch zeigte, mit dem dunkeln Rothgiltigerz ($\dot{Ag}^3 \dddot{Sb}$) der Fall, dessen Analyse auf diese Weise sehr leicht und sicher auszuführen ist [1]). Sein Schwefelgehalt wird als Schwefelwasserstoffgas vollständig weggeführt. Der Gewichtsverlust des Apparats giebt unmittelbar den Schwefelgehalt. Wollte man ihn controliren, so könnte man das Gas durch eine zweite Röhre leiten, worin durch Wasserstoffgas reducirtes schwammiges Kupfer glühend erhalten wird, dessen Gewichtszunahme nachher die Schwefelmenge geben würde.

Das Rothgiltigerz, auf diese Weise in einer Glaskugel über der grofsen Spirituslampe in einem Strome von getrocknetem Wasserstoffgas erhitzt, schmilzt sehr leicht, und veranlafst sogleich die Bildung von Schwefelwasserstoffgas. Wenn fast aller Schwefel weggeführt ist, entsteht zuletzt eine Art von Silberblick, die Metallkugel wird vollkommen blank, adhärirt nicht mehr am Glase, sondern ist beweglich wie ein Quecksilbertropfen. Das so gebildete Antimonsilber ($Ag^3 Sb^2$) ist fast silberweifs, spröde und krystallinisch. Unterbricht man die Operation, bevor die Bildung von Schwefelwasserstoffgas aufgehört hat, und nimmt nach dem Erkalten die Kugel heraus, so findet man, dafs sie aus einer leicht abspringenden, dunkeln Schale von noch unverändertem Rothgiltigerz und einem sich vollkommen blank ablösenden, silberweifsen Kerne von ganz schwefelfreiem Antimonsilber besteht, welches letztere also in der unzersetzten Masse, in dem Grade als es sich bildet, untersinkt, ohne sich mit ihr zu vermischen. Das erhaltene Antimon-

1) Auf diese Weise analysirte auch v. Bonsdorff dasselbe (Schweigg. J. XXXIV S. 225). *P.*

Digitized by Google

silber kann nach dem Wägen in derselben Kugel durch trockenes Chlorgas in abdestillirendes Antimonchlorid und zurückbleibendes Chlorsilber weiter zerlegt werden.

Lichtes Rothgiltigerz, die Verbindung des Schwefelsilbers mit Schwefelarsenik, scheint in Wasserstoffgas sowohl den Schwefel, als den ganzen Arsenikgehalt zu verlieren, also auf diese Weise direct den Silbergehalt geben zu können. Zu dem Versuche wurde die Verbindung künstlich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile, nach der Formel $\dot{Ag}^3\,\dddot{As}$, in einem Glasrohre dargestellt. Die Vereinigung geschah sehr leicht und unter Feuerentwicklung, und das vollkommen geschmolzene Produkt war dem Mineral sehr ähnlich, dunkel cochenillroth, durchscheinend. In Wasserstoffgas geschmolzen, entwich zuerst Schwefelarsenik und nachher Arsenikmetall. In einer gewissen Periode blähte sich die geschmolzene Masse plötzlich zu einer voluminösen, erstarrenden Blase auf. Von nun an, offenbar weil die Masse nicht mehr geschmolzen war, ging die Wegführung des Arseniks nur langsam von Statten, und am schwierigsten da, wo die Masse das Glas berührte. Der Versuch wurde unterbrochen, ehe noch das Gas ganz aufgehört hatte Arsenik wegzuführen, und als im Silber, wie das Gewicht auswies, noch 1 Proc. Arsenik enthalten war. Das Silber bildete ein dünnes, weifses Blech, welches vor dem Löthrohre noch Arsenikdampf gab. Indessen ist nicht zu zweifeln, dafs bei länger anhaltender und namentlich stärkerer Hitze, alles Arsenik ausgetrieben werden könne.

In Beziehung auf die Analyse des Schilfglaserzes, welches aufser Schwefelsilber noch Schwefelblei enthält, war es nun wichtig, zu wissen, ob letzteres, in Verbindung mit Schwefelantimon, durch Wasserstoffgas seinen Schwefelgehalt vollständig verliere, da es, für sich in diesem Gase erhitzt, keinen Schwefel verliert. Es wurde daher Zinkenit ($\dot{Pb}\,\dddot{Sb}$) in einem Strome von Wasser-

stoffgas geschmolzen erhalten. Es bildete sich sogleich Schwefelwasserstoffgas, und es blieb, wie der Gewichtsverlust auswies, zuletzt schwefelfreies Antimonblei (PbSb) als eine spröde Masse von der weifsen Farbe des reinen Antimons zurück. Zuletzt schmolz sie nicht mehr, und diefs war offenbar auch hier die Ursache, warum die letzten Antheile von Schwefel nur sehr schwierig und langsam weggingen. Der Versuch zeigte also, dafs Schwefelblei, in Verbindung mit Schwefelantimon, bei höherer Temperatur in Wasserstoffgas den Schwefel verliert, weil an dessen Stelle Antimon tritt. Die Analyse des Schilfglaserzes konnte also mit aller Zuversicht nach dieser Methode begonnen werden, um so mehr, als sich diese Verbindung, wie der Versuch zeigte, selbst noch nach Austreibung alles Schwefels flüssig erhält. Bei der Analyse wurde noch die, bei allen solchen Antimonverbindungen wohl nicht überflüssige Vorsicht gebraucht, eine zweite Stelle der Röhre beständig glühend zu erhalten, um dadurch die Absetzung von Antimon aus dem, stets in geringer Menge sich bildenden Antimonwasserstoffgas zu bewirken.

0,791 Gramm Schilfglaserz, in trockenem Wasserstoffgas geschmolzen, bis keine Spur von Schwefelwasserstoffgas mehr entstand, wogen nachher =0,643. Gewichtsverlust oder Schwefelgehalt also 0,148=18,71 Proc. In einer gewissen Periode der Zersetzung erstarrte die Masse fast ganz, wurde aber nachher, bei derselben Temperatur, wieder vollkommen und rund fliefsend. Von Arsenik zeigte sich keine Spur.

1,901 Gr. Schilfglaserz von der zweiten Stufe eben so behandelt, wogen nachher 1,543. Gewichtsverlust oder Schwefelgehalt also 0,358 oder 18,77 Proc.

Die zurückgebliebene Metallkugel von Antimonsilber und Antimonblei, nebst dem sublimirten Antimonspiegel, wurde in einem Gemische von Salpetersäure und Weinsäure aufgelöst, was ohne allen Rückstand geschah. Aus

der sehr verdünnten und heifsen Lösung wurde das Silber durch Salzsäure gefällt. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit Ammoniumsulfhydrat im Uebermafse versetzt und damit digerirt. Das zurückbleibende schwarze Schwefelblei wurde abfiltrirt und durch Salpetersäure in schwefelsaures Salz verwandelt. Aus der ammoniakalischen Schwefelsalz-Lösung wurde das Schwefelantimon durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, und sein Antimongehalt durch Reduction in Wasserstoffgas bestimmt.

0,791 Gr. Schilfglaserz gaben auf diese Art 0,250 geschmolzenes Chlorsilber =0,188 Silber =23,76 Proc.

1,901 Gr. gaben 0,554 Chlorsilber =0,417 Silber =22,18 Proc.

0,791 Schilfglaserz gaben 0,35 schwefelsaures Bleioxyd =0,238 Blei. =30,08 Proc., und 0,214 Antimon =27,05 Proc.

1,901 Schilfglaserz gaben 0,580 Blei =30,0 Proc. Diese gaben aufserdem 0,003 Eisenoxyd und 0,029 Kupferoxyd. Der Antimongehalt wurde hier nicht direct bestimmt, sondern aus dem Verluste berechnet.

Eine dritte Analyse von 0,458 Gr. Schilfglaserz durch Chlorgas, nach der gewöhnlichen Methode, gab 22,85 Proc. Silber und 31,74 Proc. Blei.

Die Resultate dieser drei Analysen sind folgende:

	I.	II.	III.
Silber	23,76	22,18	22,85
Blei	30,08	30,00	31,74.
Antimon	27,05	27,72	
Schwefel	18,71	18,77	
Eisen	» »	0,11	
Kupfer	» »	1,22	
	99,60	100,00.	

Die Schwefelmenge der basischen Metalle verhält sich bei der ersten Analyse zur Schwefelmenge des An-

timons = 8,32 : 10,12. Bei der zweiten Analyse ist das Verhältnifs = 8,33 : 10,37. Offenbar ist also das Verhältnifs wie 8 : 10 oder wie 12 : 15. Hieraus geht folgende empirische Atom-Zusammensetzung hervor: Ag + 7Pb + 10Sb + 27S, was, mit Uebergehung der zufälligen Einmischungen von Eisen und Kupfer in der zweiten Stufe, folgende berechnete Zusammensetzung giebt:

	Berechnet.	Gefunden (als Mittelzahlen).
Silber	23,05	22,93
Blei	30,91	30,27
Antimon	27,50	27,38
Schwefel	18,52	18,74

Die wahrscheinlichste Zusammensetzungsformel, welche sich hieraus ableiten läfst, ist folgende:

$$(\dot{A}g^3\dddot{S}b + 2\dot{P}b^3\dddot{S}b) + (\dot{A}g^2\dddot{S}b + \dot{P}b\dddot{S}b)$$

Das Schilfglaserz ist hiernach eine Verbindung von mehreren Sulfantimoniten von Silber und Blei in verschiedenen Graden der Sättigung. Diese Formel scheint um so mehr der wahre Ausdruck der Zusammensetzungsweise zu seyn, als sie, mit Ausnahme von $\dot{A}g^2\dddot{S}b$, lauter bekannte, als Mineralien vorkommende Verbindungen enthalten würde. Das erste Glied ist Rothgiltigerz, das zweite das von Boulanger und von Thaulow untersuchte Erz, für welches von Letzterem der Name Boulangerit in Vorschlag gebracht worden, und das vierte Zinkenit. Die Verbindung des dritten Gliedes ist die einzige, welche noch nicht natürlich vorkommend beobachtet worden ist.

XIV. *Bemerkungen über die krystallisirte Jodsäure; von C. Rammelsberg.*

Es scheint bisher noch nicht mit Sicherheit bekannt gewesen zu seyn, ob die krystallisirte Jodsäure Wasser enthalte, oder nicht; wenigstens sind die Angaben in den Lehrbüchern in diesem Punkte abweichend. Auch hat, so viel mir bekannt ist, Sérullas, welcher die Darstellung dieser Säure im krystallisirten Zustande zuerst beschrieb, keinen Versuch zur Ausmittelung eines Wassergehalts angestellt.

Jodsäure wurde nach Gay-Lussac's Methode aus jodsaurem Baryt und Schwefelsäure dargestellt, und die Flüssigkeit, welche einen ziemlich grofsen Ueberschufs an Schwefelsäure enthielt, zum Krystallisiren gebracht. Die erhaltenen Krystalle wurden auf porösem Thon von der anhängenden Säure befreit und zur Entfernung anhängender Feuchtigkeit kurze Zeit in eine Glocke über concentrirte Schwefelsäure gebracht.

Ich untersuchte sowohl eine Portion der zuerst angeschossenen undurchsichtigen und nicht erkennbaren Krystalle, als auch die aus der Flüssigkeit später erhaltenen, welche durch ihre Klarheit und erkennbare Form sich von jenen unterschieden. Sie wurden in Wasser gelöst und salpetersaures Silberoxyd hinzugefügt, worauf das niedergefallene jodsaure Silberoxyd in einem Versuche durch Schmelzen zu Jodsilber reducirt, im anderen auf ein gewogenes Filtrum gebracht, und bei 120° getrocknet wurde.

Beide Versuche gaben das Resultat, dafs die *krystallisirte Jodsäure wasserfrei* ist.

Obgleich die Säure, namentlich die letzte Portion, aus einer viel Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit ge-

Digitized by Google

wonnen war, so enthielt sie doch nur eine sehr kleine Menge derselben, die bei der zweiten Portion 2,94 Proc. ausmachte. Es scheint also auch aus diesen Versuchen in Uebereinstimmung mit denen von Sérullas hervorzugehen, dafs die Jodsäure sich nicht mit der Schwefelsäure verbindet, wie diefs bekanntlich von Davy angenommen wurde.

XV. *Ueber Metall-Legirungen, besonders über die Legirung aus Kupfer und Zink;* *von Karsten.*

(Aus den Berichten der Königl. Preufs. Academie.)

Die unter dem Namen des *Messing* eine häufige Anwendung findende Legirung des Kupfers mit Zink ist längst bekannt, denn so alt die Kenntnifs vom Kupfer ist, eben so weit reicht auch die Kunde vom Messing. Erst seit etwa vier Jahrhunderten weifs man indefs, dafs das Messing eine Legirung aus Kupfer und Zink ist. Als eine aus festen und unabänderlichen Verhältnissen seiner Bestandtheile zusammengesetzte Legirung kann jedoch das Messing nicht betrachtet werden, indem man auf den Messinghütten dem Kupfer um so mehr Zink zuzusetzen pflegt, je reiner beide Metalle von fremden Beimischungen sind. Reines Kupfer kann 1 bis 2½ Proc. Zink im Messing mehr aufnehmen als unreines Kupfer und wird doch noch ein besseres Produkt liefern, als dieses. Im Allgemeinen läfst sich annehmen, dafs das verkäufliche Messing aus 71,5 Kupfer und 28,5 Zink, und das sogenannte Rothmessing (der Tomback), welcher gleichfalls auf den Messinghütten dargestellt wird, aus 84,5 Kupfer und 15,5 Zink besteht. Unter allen Legirungen des Kupfers mit Zink, von 6 Mischungsgewichten Kupfer und 1 M. G. Zink an, bis zu gleichen Mischungsgewichten bei-

beider Metalle, giebt es keine Legirung, die gröfsere Festigkeit besäfse, als das gewöhnliche Messing und der Tomback. Die Legirung aus gleichen M. G. beider Metalle ist schon so spröde, dafs sie sich unter den Walzen und unter den Hämmern nicht mehr zu Blechen ausdehnen läfst, ohne durch starke Risse unbrauchbar zu werden. Die reine messinggelbe Farbe scheint gewissermafsen in Verbindung mit der Festigkeit derjenigen Metallgemische zu stehen, bei denen das Verhältnifs des Zinkes zum Kupfer gröfser wird, als es im Messing vorhanden ist. Die röthliche Farbe des Rothmessings läfst sich aus dem überwiegend vorwaltenden Verhältnifs des Kupfers erklären, welches seine eigenthümliche rothe Farbe geltend macht. Aber diese rothe Farbe der Legirungen kommt wieder viel stärker zum Vorschein, wenn das Verhältnifs des Zinkes zum Kupfer gröfser wird als bei dem Messing. Bei einem Verhältnifs von 1 M. G. Zink zu 2 M. G. Kupfer (das Messing besteht etwa aus 2 M. G. Zink zu 1 M. G. Kupfer) tritt die rothe Farbe der Legirung schon stark hervor und bei gleichen Mischungsgewichten beider Metalle ist sie am lebhaftesten. Dafs eine Legirung aus 50 Theilen Kupfer und 50 Theilen Zink bedeutend dunkler ist und ungleich mehr Roth in der Färbung zeigt, als ein aus 80 Theilen Kupfer und 20 Theilen Zink zusammengesetztes Metallgemisch, verdient alle Aufmerksamkeit und entbehrt einer genügenden Erklärung. Merkwürdig ist das chemisch-elektrische Verhalten dieser Legirungen. Alle Legirungen aus Kupfer und Zink, in welchen nicht mehr Zink als 1 M. G. desselben mit 1 M. G. Kupfer verbunden ist, scheinen sich gegen Säuren, sowohl für sich, als in der galvanischen Kette, nicht anders zu verhalten, als reines Kupfer. Schwerlich hätte man erwarten können, dafs das Zink seinen ausgezeichnet starken elektrisch positiven Charakter auch dann noch gänzlich zu verlieren scheint, wenn es nur mit einem gleichen M. G. Kupfer verbunden ist.

Nach der gewöhnlichen Annahme hätte die Auflösbarkeit des Zinks in Säuren, durch die Verbindung mit Kupfer, besonders wenn letzteres nicht in gröfserer Menge als in gleichen M. G. beider Metalle vorhanden ist, sogar erhöht werden müssen, weil sich das Kupfer in Combination mit dem Zink ausgezeichnet negativ verhält. Aber alle diese Legirungen reagiren gar nicht auf die Kupfersalze und lösen sich in den Säuren entweder gar nicht, oder gänzlich, aber niemals theilweise auf; sie verhalten sich wie reines Kupfer und der Zinkgehalt der Legirung bleibt, wenn er auch bis zu 50 Proc. steigt, ganz unthätig.

Unter den Legirungen aus Zink und Kupfer, bei denen das Zink den vorwaltenden Bestandtheil ausmacht, giebt es keine einzige, die hinreichende Festigkeit zur Bearbeitung unter den Walzen und Hämmern besäfse. Alle Legirungen, von 11 M. G. Zink und 10 M. G. Kupfer an, bis zu denen aus 9 M. G. Zink und 1 M. G. Kupfer, sind so spröde, dafs sie zum Theil nicht einmal zum Gufs, oder zur Darstellung von gegossenen Waaren brauchbar sind. Den höchsten Grad der Sprödigkeit besitzen die Gemische aus $1\frac{1}{2}$ und aus 2 M. G. Zink zu 1 M. G. Kupfer. Diese Gemische haben muschliche Bruchflächen und sehen Schwefelmetallen ähnlicher als einem Gemisch aus zwei Metallen. Das Kupfer scheint seinen färbenden Einfluſs noch bis zu dem Verhältnifs von 1 M. G. zu $1\frac{1}{2}$ M. G. Zink zu äufsern; dann aber, und vielleicht noch etwas früher, verschwindet die röthliche Färbung gänzlich und wird durch eine blaugraue verdrängt.

Die Legirungen, in denen das Verhältnifs der gleichen Mischungsgewichte beider Metalle durch einen gröfseren Zinkgehalt derselben überschritten ist, verhalten sich ganz anders als die vorigen zu den Säuren und zu den Kupfersalzen. Sie zersetzen die letzteren und ändern sich dabei ganz in Kupfer um. In den Säuren, in

welchen das Kupfer und die Legirungen bis zu gleichem M. G. von Kupfer und Zink nicht aufgelöst werden, lösen sich die Legirungen auf, jedoch in dem Verhältnifs langsamer und schwieriger, je gröfser der Kupfergehalt ist. Weil die Legirungen aber auf die Kupfersalze reagiren, so schlagen sie das von den Säuren mit aufgelöste Kupfer wieder nieder. Wenn daher weniger Säure angewendet wird, als zur Auflösung der Legirung erforderlich ist, oder wenn die Auflösung in einer Säure stattfindet, welche das Kupfer nicht angreift, so giebt im ersten Fall die Legirung so viel Zink ab, als zum Niederschlagen des aufgelösten Kupfers erforderlich ist, und im letzten Fall bleibt der ganze Kupfergehalt der Legirung als ein braunrothes Pulver, ohne metallischen Glanz, so vollständig zurück, dafs sich in der Flüssigkeit keine Spur von Kupfer auffinden läfst. Aus dem Verhalten aller dieser Legirungen läfst sich der Schluſs ziehen, dafs sie wahre chemische Verbindungen und nicht etwa Gemenge von einer bestimmten Legirung mit dem im Ueberschufs vorhandenen Metall sind. Alle Gemische, die nur etwas mehr als 1 M. G. Zink zu 1 M. G. Kupfer enthalten, würden, wenn sie Gemenge wären, von den Säuren, namentlich von der Schwefelsäure und von der Salzsäure, nur theilweise aufgelöst werden können. Die Säuren würden den Ueberschufs an Zink auflösen und die nach einem bestimmten Verhältnifs zusammengesetzte, in der Säure unauflösliche Legirung zurücklassen müssen. Eben so würden die Gemische die Kupfersalze nur theilweise, nämlich insofern als sie einen Ueberschufs an Zink enthalten, zersetzen können. Aber die Auflösung dort und die Zersetzung hier, sind ganz vollständig. Es ist immer merkwürdig, dafs die verdünnte Schwefelsäure, welche das Kupfer gar nicht angreift, eine vollständige Auflösung in Metallmischungen mit Zink bewirkt, in welchen über 24 Proc. Kupfer enthalten sind. Es ist nicht zweifelhaft, dafs bei der unter dem Namen der Schei-

dung durch die Quart bewirkten Scheidung des Goldes vom Silber durch Salpetersäure, ein ähnliches Verhalten der Gold- und Silber-Legirungen zur Salpetersäure stattfindet, wie die Legirungen von Kupfer und Zink zur Schwefelsäure darbieten. Dafs dort die Salpetersäure durch das Gold von der Einwirkung auf das Silber, so wie hier die Schwefelsäure durch das Kupfer von der Einwirkung auf das Zink, auf eine rein mechanische Weise abgehalten würde, wenn die Mischung dort zu wenig Silber und hier zu wenig Zink enthält, ist eine Erklärungsart, die jetzt schwerlich mehr befriedigen kann.

Die Kupfersalze werden von den Legirungen aus Kupfer und Zink nicht zersetzt, so lange dieselben keinen gröfseren Zinkgehalt haben, als derjenige ist, welcher den gleichen M. G. beider Metalle entspricht. Aber bei einem nur unbedeutend gröfseren Zinkgehalt tritt sogleich die Reduction der Kupfersalze ein, und diese hört nicht etwa auf, wenn die Legirung einige Zeit lang wirksam gewesen ist, sondern sie schreitet so lange fort, bis die Legirung vollständig zerlegt ist. Wäre das Metallgemisch bei diesem Procefs nur durch den überschüssigen Gehalt an Zink wirksam, so würde ein Zeitpunkt eintreten müssen, wo die Legirung zu dem Verhältnifs von gleichen M. G. Zink und Kupfer gelangt ist, also zu einem Verhältnifs, bei welchem, wenn es ursprünglich vorhanden ist, eine Einwirkung auf die Kupfersalze gar nicht mehr stattfindet. Diefs Verhalten der Kupfer- und Zink-Legirungen gab Veranlassung zu der Untersuchung, ob Legirungen aus anderen Metallen vielleicht ein ähnliches Gesetz befolgen möchten. Es fand sich, dafs Legirungen von Kupfer und Silber die Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd nicht zersetzen, wenn der Silbergehalt der Legirung etwa 78 Proc. oder darüber beträgt. Das Kupfer, welches bekanntlich das salpetersaure Silberoxyd mit derselben Heftigkeit zersetzt, mit welcher das Kupfervitriol durch Zink zerlegt wird, verhält sich ganz unthä-

tig in den Legirungen mit Silber, so lange es nicht in einem gröfseren Verhältnifs als in dem von 22 Proc. in der Metallmischung vorhanden ist. Geht der Kupfergehalt des Silbers über diefs Verhältnifs hinaus, so tritt die Reduction des Silbers aus der salpetersauren Auflösung sogleich ein, jedoch um so schwieriger und langsamer, je ärmer an Kupfer die Legirung ist. Diese wird dabei in derselben Art vollständig zersetzt, in welcher es bei den Legirungen von Kupfer und Zink mit den Kupfersalzen der Fall ist, so dafs das legirte Silber die Zerlegung des salpetersauren Silberoxyds immer noch bewirkt, wenn die Legirung auch schon ungleich mehr als 78 Proc. Silber enthält, insofern diefs Verhältnifs nur kein ursprüngliches gewesen ist. Eine Legirung aus gleichen Mischungsgewichten Silber und Kupfer besteht aber aus etwa 77,2 Proc. Silber und 22,8 Kupfer, so dafs sich die Legirungen aus Silber und Kupfer zu den Silbersalzen genau so verhalten, wie die Legirungen aus Zink und Kupfer zu den Kupfersalzen.

Sehr wahrscheinlich wird sich bei allen Verbindungen von zwei Metallen, besonders von solchen, die in einem starken elektrischen Gegensatz zu einander stehen, allgemein das Verhalten zeigen, dafs das eine Metall in der Legirung, bis zu einem gewissen und bestimmten Mischungsverhältnifs, das andere gegen die Einwirkung derjenigen Säuren schützt, in denen das eine von beiden nicht auflöslich ist; dafs bei einem jenes Verhältnifs übersteigenden Gehalt des in der Säure auflöslichen Metalles, auch das andere von der Säure mit aufgenommen wird, und dafs die Salze, welche das negativere Metall mit den Säuren bildet, von dem positiveren Metall in der Legirung, bis zu einem gewissen Mischungsverhältnifs mit dem negativen Metall, gar nicht zersetzt werden, dafs aber über dieses Verhältnifs hinaus, die Zersetzung der Salze durch das positivere Metall dergestalt eintritt, dafs die Legirung selbst vollständig dabei zerlegt wird.

Auffallend ist der Einfluſs, den sehr geringe Beimischungen von anderen Metallen auf die Festigkeit eines Metalles zu äufsern vermögen. Sehr geringe Beimischungen von Kupfer, Blei, Eisen, Quecksilber und Zinn vermindern die Festigkeit des Zinks in einem mehr oder weniger bedeutenden Grade, und beschleunigen oder verzögern die Auflösung in Säuren. Sehr wenig Kupfer und sehr wenig Eisen dem Zink beigemischt, beschleunigen die Auflösung. Nächst dem Quecksilber vermindert besonders das Blei die Auflösbarkeit des Zinks in verdünnter Schwefelsäure. Weil das im Handel vorkommende Zink fast niemals ganz frei von einem Bleigehalt ist, so eignet sich das ungereinigte Zink zum Voltaschen Apparat in der Regel besser, als das in Schwefelsäure schneller auflösliche gereinigte Zink.

XVI. *Untersuchung eines gediegenen Eisens vom Ost-Ufer des groſsen Fischflusses in Süd-Afrika; von J. F. W. Herschel.*

Die angewandte Probe wurde mit verdünnter Salpetersäure digerirt, und da die Auflösung des Eisens bald in Stocken gerieth, die Flüssigkeit eingedampft, wieder aufgelöst, eingedampft und so fort drei Mal behandelt. Da auch jetzt keine klare Lösung in salpetersaurem Wasser erfolgte, wurde salpetersaures Bleioxyd zugesetzt und dieses durch Schwefelsäure wiederum gefällt. Dadurch wurde alles schwebende Eisenoxyd mit niedergerissen, und eine klare grüne Flüssigkeit erhalten, die, nach Fällung des noch aufgelösten Eisens durch kohlensauren Kalk, 4,61 Proc. der Probe an Nickel lieferte. Dieſs vom Capt. Alexander entdeckte, und merkwürdiger Weise über einen bedeutenden Landstrich zerstreute Eisen ist demnach meteorisches (*Phil. Mag. S. III V. XIV p.* 32).

Digitized by Google

XVII. *Ueber das schwefelsaure Schwefelchlorid; von Heinrich Rose.*

Die interessante Ansicht des Hrn. Walter [1]), das chromsaure Chromchlorid, $CrCl^3 + 2\dot{C}r$, wie eine Chromsäure zu betrachten, in welcher ein Atom Sauerstoff durch ein Aequivalent von Chlor ersetzt sey, veranlafste mich, das schwefelsaure Schwefelchlorid einigen Untersuchungen zu unterwerfen, in der Absicht, um zu sehen, ob jene Ansicht auch auf diese Verbindung ausgedehnt, und ob dasselbe in eine dem chromsauren Chromchlorid analoge Verbindung verwandelt werden könne.

Man kann das schwefelsaure Schwefelchlorid, $S\ddot{C}l^3 + 5\ddot{S}$, als eine Verbindung betrachten, deren Zusammensetzung durch die Formel $\ddot{S}\ddot{C}l + \ddot{S}$, oder, was das nämliche ist, durch $S + \frac{1}{2}Cl + 2\frac{1}{2}O$ ausgedrückt werden kann, das heifst als eine Schwefelsäure, in welcher $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff durch $\frac{1}{2}$ Doppelatom Chlor ersetzt ist. Durch Entziehung von Schwefelsäure, oder durch Hinzufügung von Chlor und Entziehung eines Aequivalents von Sauerstoff, würde diese Chlorschwefelsäure in eine andere umgewandelt werden können, welche der Chlorchromsäure analog zusammengesetzt wäre.

Ich übergofs in einer Retorte geschmolzenes und gepulvertes Chlornatrium mit reinem schwefelsauren Schwefelchlorid. Beide verbanden sich unter nicht sehr starker Erwärmung zu einer festen Masse, welche sehr viel Aehnlichkeit mit der Verbindung hat, welche Chlornatrium bildet, wenn dasselbe den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure in der Kälte ausgesetzt wird [2]). Die entstandene Verbindung war durchscheinend, und rauchte

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXIII S. 154.

2) Ebendas., Bd. XXXVIII S. 117.

nicht, wie das schwefelsaure Schwefelchlorid allein. Wurde dieselbe erhitzt, so destillirte eine Flüssigkeit über, die sehr stark nach Chlor roch, und endlich bei stärkerer Hitze entwickelte sich ein sehr deutlicher Geruch nach schweflichter Säure. — Die in der Retorte zurückbleibende Salzmasse gab mit Wasser eine Auflösnng, die Lackmuspapier stark röthete, und starke Niederschläge sowohl durch Chlorbaryum-, als auch durch salpetersaure Silberoxydauflösung hervorbrachte. Sie bestand also aus saurem schwefelsauren Natron und aus nicht zersetztem Chlornatrium.

Wurde die abdestillirte Flüssigkeit, welche sehr stark nach Chlor roch und eine grünlich-gelbliche Farbe hatte, einer neuen Destillation unterworfen, so fing sie schon bei einer Temperatur von 25° C. an zu schäumen. Bei 112° kochte sie scheinbar stark und entfärbte sich, aber bei dieser Temperatur ging noch wenig tropfbar Flüssiges über; das Schäumen und Kochen rührte nur vom Entweichen des aufgelösten Chlorgases her. Erst bei noch höherer Temperatur destillirte eine farblose Flüssigkeit über, die einen beständigen Kochpunkt bei 145° hatte, und reines unzersetztes schwefelsaures Schwefelchlorid war.

Das Chlornatrium hatte sich daher bei höherer Temperatur durch das schwefelsaure Schwefelchlorid, wie durch wasserfreie Schwefelsäure zersetzt. Ersterem war indessen hierbei nicht, wie ich hoffte, Schwefelsäure entzogen worden, sondern der Schwefel von dem in der Verbindung enthaltenen Schwefelchlorid war wie das Natrium im Chlornatrium durch die Schwefelsäure oxydirt worden, so dafs nur schweflichte Säure und Chlorgas aufser einer grofsen Menge der unzersetzten Verbindung entwichen.

Einen eben so ungünstigen Erfolg hatte ich, als ich durch das schwefelsaure Schwefelchlorid sehr lange Chlorgas leitete. Es löste wohl davon auf, bildete aber damit

Digitized by Google

eine Flüssigkeit, welche sich von der nicht unterschied, die durch Destillation von der aus Chlornatrium und schwefelsaurem Schwefelchlorid gebildeten Masse erhalten worden war.

Es schien mir nach diesen Versuchen wahrscheinlicher, dafs dem schwefelsauren Schwefelchlorid vielleicht leichter noch Chlor, als Sauerstoff entzogen werden könne. Ich hatte nämlich die Erfahrung gemacht, dafs die Verbindung durch eine Temperatur, welche beträchtlich höher als die ist, bei welcher sie kocht und sich verflüchtigt, zersetzt werden könne. Ich leitete daher die Dämpfe des schwefelsauren Schwefelchlorids durch eine Glasröhre, die bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt worden war. Es entwickelte sich dabei Chlorgas, und wohl auch schweflichte Säure, welche aber, wie dieſs immer der Fall ist, bei Gegenwart des ersteren nicht durch den Geruch wahrgenommen werden kann. Die erhaltene Flüssigkeit setzte, mit Wasser vermischt, wohl einige, aber nicht so viele ölartige Tropfen ab, wie unter gleichen Umständen das reine schwefelsaure Schwefelchlorid. Bei der Analyse erhielt ich aus 1,146 Gr. 1,158 Gr. Chlorsilber und 2,518 Gr. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 24,92 Proc. Chlor und 30,31 Proc. Schwefel.

Bei einer Wiederholung des Versuchs wurden die Dämpfe einer gröfseren Menge des schwefelsauren Schwefelchlorids einer stärkeren Hitze ausgesetzt. 1,7445 Gr. der erhaltenen Flüssigkeit gaben 1,300 Gr. Chlorsilber und 4,138 Gr. schwefelsaure Baryterde, was 18,38 Proc. Chlor und 32,22 Proc. Schwefel in der Verbindung entspricht.

Das Verhältnifs des Chlors zum Sauerstoff in den erhaltenen Verbindungen entspricht keinem einfachen Verhältnifs zwischen Schwefelchlorid und Schwefelsäure. Eine Verbindung von 1 At. Schwefelchlorid mit 7 At. Schwefelsäure ($S\ddot{C}l^3 + 7\ddot{S}$) würde 26,36 Proc. Chlor und 31,95 Proc. Schwefel enthalten; eine Verbindung von 1 At.

Digitized by Google

Schwefelchlorid mit 8 At. Schwefelsäure (welche einer Schwefelsäure entsprechen würde, in welcher $\frac{1}{3}$ At. Sauerstoff durch $\frac{1}{3}$ Doppelatom Chlor ersetzt wäre, $3S + Cl + 8O$), enthält 23,98 Proc. Chlor und 32,69 Proc. Schwefel, welche Verhältnisse nicht mit dem übereinstimmen, das bei der Analyse von einer der zersetzten Flüssigkeiten erhalten worden war.

Das Verhältnifs zwischen Schwefel und Chlor in der beim zweiten Versuche erhaltenen Verbindung entspricht ebenfalls nicht einem bestimmten Verhältnisse zwischen Schwefelchlorid und Schwefelsäure, denn eine Verbindung von 1 At. Schwefelchlorid mit 11 At. Schwefelsäure, die einer Schwefelsäure entspricht, in welcher $\frac{1}{4}$ At. Sauerstoff durch ein Aequivalent von Chlor ersetzt worden ist ($S + \frac{1}{4}Cl + 2\frac{3}{4}O$), enthält zwar 18,86 Proc. Chlor, was zwar ziemlich mit dem durch die Analyse der Verbindung erhaltenen Chlorgehalt übereinstimmt, aber 34,28 Proc. Schwefel, was wiederum von dem durch die Analyse erhaltenen Schwefelgehalt abweicht.

Ich zersetzte darauf die Dämpfe einer sehr beträchtlichen Menge von schwefelsaurem Schwefelchlorid bei einer noch mehr erhöhten Temperatur. Sie wurden durch eine 3 bis 4 Fufs lange Röhre von sehr schwer schmelzbarem deutschem Glase geleitet, die so stark erhitzt wurde, dafs das Glas anfing weich zu werden. In dem erhaltenen Destillat, das während des Versuches sehr kalt erhalten wurde, setzte sich viel krystallinische wasserfreie Schwefelsäure ab. Als es einer Destillation unterworfen wurde, fing es schon bei 25 bis 30° an zu schäumen, aber es entwickelte sich bei dieser Temperatur nur Chlorgas, und später destillirte wasserfreie Schwefelsäure über. Die Flüssigkeit kochte bei 50° ruhig, aber der Kochpunkt stieg bei fortgesetzter Destillation und war bei keiner Periode derselben beständig. Es fanden überhaupt ganz dieselben Erscheinungen statt, welche eine Auflösung von wasserfreier Schwefelsäure im schwefelsauren Schwefel-

Digitized by Google

chlorid bei der Destillation zeigt, und die ich in meiner früheren Abhandlung beschrieben habe [1]).

Dafs es mir nicht gelang, dem schwefelsauren Schwefelchlorid einen Theil des Sauerstoffs oder des Chlors zu entziehen, und dasselbe in eine dem chromsauren Chromchlorid analoge Verbindung zu verwandeln, ist freilich noch kein Beweis gegen die Ansicht, es als eine Schwefelsäure zu betrachten, in welcher ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt worden ist. Es schien mir aber interessant, das specifische Gewicht des Dampfes der Verbindung zu bestimmen, was wegen der Beständigkeit des Kochpunkts derselben gut geschehen konnte.

Bei dieser Bestimmung erhitzte ich die Verbindung in einem Bade von Chlorzink in einer Glaskugel bis ungefähr zu 200° C. Die angewandte Methode war wesentlich die von Dumas. Die Berechnung, wobei auf alle Umstände, auch auf die Ausdehnung des Glases Rücksicht genommen wurde, geschah nach der Formel, welche Poggendorff dafür gegeben hat [2]).

Die Resultate der Versuche waren folgende:

Zahl der Versuche.	Gewicht der mit atmosphärischer Luft gefüllten Glaskugel.	Gewicht der mit Dampf gefüllten Glaskugel.	Temperatur beim Zuschmelzen.	Temperatur d. Luft.	Corrigirter Barometerstand.	Volumen der Glaskugel.	Rückständige atmosphärische Luft.	Berechnetes specifische Gewicht.
	Grammen.	Grammen.			Millimeter.	Cub.-Centim.	Cub.-Centim.	
I.	33,0225	33,576	203°,75 C.	22°,5 C	758	271,8	2,8	4,44
II.	34,361	35,0715	197 ,5	22 ,1	758,1	315,2	1,2	4,585
III.	34,299	34,927	217	23 ,7	754,6	317	6,15	4,465
IV.	33,963	34,487	205	22 ,5	754,9	319	42	4,329
V.	32,675	33,216	198 ,7	21 ,2	756,8	272	20,85	4,586

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXIV S. 299.

2) Dessen Annalen, Bd. XXXXI S. 454.

Bei den ersten beiden Versuchen wurde die Erhitzung der Kugel auf gewöhnliche Weise nur kurze Zeit unterhalten; bei den folgenden drei Versuchen hingegen fand diefs aus Gründen, die weiter unten werden angegeben werden, lange Zeit, ungefähr 2 Stunden von Erhitzung des Chlorzinkbades an gerechnet, statt. Mit besonderer Sorgfalt wurde der dritte Versuch ausgeführt, weshalb auch bei demselben, obgleich die Erhitzung der Kugel bei einer steigenden hohen Temperatur sehr lange unterhalten wurde, weit weniger atmosphärische Luft im Dampfe sich fand, als im 5ten und besonders im 4ten Versuch, dessen Resultat auch am meisten von dem der anderen abweicht.

Das berechnete specifische Gewicht des Dampfes vom schwefelsauren Schwefelchlorid ist im Mittel von 5 Versuchen daher 4,481.

Nach der Analyse des schwefelsauren Schwefelchlorids besteht 1 Atom desselben aus 5 Atomen wasserfreier Schwefelsäure und aus 1 At. des noch nicht isolirt dargestellten Schwefelchlorids $S Cl^3$. Im Ganzen besteht es daher aus 6 einfachen At. Chlor, 6 At. Schwefel und 15 At. Sauerstoff. Das specifische Gewicht von

6 Vol. Chlor (entsprechend 6 At.)	=14,642
2 Vol. Schwefel (entsprechend 6 At.)	=13,308
15 Vol. Sauerstoff (entsprechend 15 At.)	=16,539
	44,489

Aber $44{,}489 = 10 \times 4{,}4489$ Gr. Diese Zahl stimmt daher mit dem Resultate der Versuche überein, wenn man annimmt, dafs in der Verbindung 23 Vol. zu 10 condensirt sind. Jedes Atom derselben entspricht 10 Vol. Dampf, ein Verhältnifs, das durchaus nicht unwahrscheinlich ist, obgleich es sonst noch nicht bei einer Verbindung vorgekommen ist.

Nach Mitscherlich's Wägung des Dampfes der wasserfreien Schwefelsäure ist derselbe 2,7629 [1]); und

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIX S. 197.

Digitized by Google

ein Volum derselben entspricht 2 Atomen. In dem nicht isolirt dargestellten Schwefelchlorid ist $\frac{1}{3}$ Vol. Schwefeldampf (1 At. entsprechend) mit 6 Vol. Chlor verbunden; das Verdichtungsverhältnifs desselben ist uns indessen unbekannt; 1 At. desselben kann 2, 3, 4 oder 6 Vol. entsprechen. Nehmen wir in demselben ein ähnliches Verdichtungsverhältnifs, wie im flüssigen Chlorphosphor und Chlorarsenik an, die ebenfalls 6 Vol. Chlor enthalten, freilich indessen nicht mit $\frac{1}{3}$, sondern nach Dumas mit 1 Vol. Phosphor- und Arsenikdampf, so könnte 1 At. Schwefelchlorid 4 Vol. entsprechen, ein Verhältnifs, das namentlich bei organischen Verbindungen das gewöhnlichste ist. Dann sind:

10 Vol. Schwefelsäure (entspr. 5 At.)	=27,629
4 Vol. (?) Schwefelchlorid (entspr. 1 At.)	=16,860
14 Vol. condensirt zu 10	44,489.

Nehmen wir hingegen an, dafs, gemäfs der Walter'schen Ansicht, das schwefelsaure Schwefelchlorid eine Schwefelsäure wäre, in welcher ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt wäre ($S+\frac{1}{2}Cl+2\frac{1}{2}O$), so wäre:

$\frac{1}{3}$ Vol. Schwefel (entspr. 1 Atom)	=2,218
1 Vol. Chlor	=2,440
$2\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff	=2,756
	7,414.

Man mag nun irgend ein wahrscheinliches Verdichtungsverhältnifs hiervon annehmen, so stimmt die erhaltene Zahl nicht mit dem gefundenen Resultate. Denn weder, wenn keine Condensation stattfände, noch wenn alle Volume der Verbindung sich zu 2, oder $1\frac{1}{2}$ Vol. condensirt hätten, in welchen Fällen das specifische Gewicht des Dampfes 3,707 oder 4,94 wäre, würde dasselbe mit dem gefundenen übereinstimmen.

Diese Folgerungen bestimmen mich, das schwefelsaure Schwefelchlorid wie bisher für eine Verbindung

von Schwefelsäure und einem noch nicht isolirt dargestellten Schwefelchlorid zu halten, und nicht der Ansicht des Hrn. Walter, so scharfsinnig diese auch ist, zu folgen. Aus Analogie müfste man dann auch die analogen Verbindungen der Chrom-, Wolfram- und Molybdänsäure mit den diesen Säuren entsprechenden Chloriden nicht für Säuren halten, in denen ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist.

Man kann indessen gegen die Richtigkeit des von mir gefundenen Resultats insofern Zweifel erheben, als man den Dampf der Verbindung, dessen Gewicht ich bestimmte, für zersetzt halten könnte, da das schwefelsaure Schwefelchlorid, wie ich oben gezeigt habe, bei einer Temperatur, die höher als der Kochpunkt desselben ist, zersetzt wird. Es mufs indessen diese Temperatur bedeutend hoch seyn und sich dem Rothglühen nähern, wenn die erwähnte Zersetzung eintreten soll. Um indessen in dieser Hinsicht jeden Zweifel zu heben, wurde, wie diefs schon oben bemerkt wurde, der Dampf bei den letzten drei Versuchen sehr lange bei der Temperatur, die 54 bis 72° höher als der Kochpunkt der Verbindung war, erhitzt, darauf nach dem Zuschmelzen und Wägen der Glaskugel, dieselbe mit Wasser gefüllt, und die Auflösung der Untersuchung unterworfen.

Bei dem dritten der oben angeführten Versuche erhielt ich aus der Auflösung des Dampfes 1,314 Gr. Chlorsilber und 2,203 Gr. schwefelsaure Baryterde. Berechnet man nach den oben angeführten Angaben das absolute Gewicht des Dampfes auf die Weise, dafs man zu dem Gewichtsunterschiede zwischen der mit Dampf angefüllt gewesenen, und der mit atmosphärischer Luft angefüllten Glaskugel das Gewicht der atmosphärischen Luft, welche durch den Dampf aus der Glaskugel ausgetrieben worden ist, hinzufügt (auf Temperatur und Barometerstand, wie dieselben beim Wägen stattfanden, berechnet),

Digitized by Google

so erhält man 0,998 Gr., und diese würden in Hundert zusammengesetzt seyn aus:

Chlor	32,48
Schwefel	30,45
Sauerstoff	37,07
	100,00.

Man sieht hieraus, dafs durch die Temperatur, bis zu welcher der Dampf der Verbindung erhitzt worden, die Zusammensetzung der Verbindung nicht verändert worden war, denn diese gefundene Zusammensetzung stimmt sehr gut mit der berechneten des schwefelsauren Schwefelchlorids überein.

Es sey mir erlaubt, hier noch einige Bemerkungen über eine blaue Verbindung des Chlorschwefels mit der wasserfreien Schwefelsäure anzuführen, deren ich früher nur flüchtig Erwähnung gethan [1]), und welche entsteht, wenn sehr wenig Chlorschwefel mit sehr viel wasserfreier Schwefelsäure in Berührung kommt. Steigen, wenn man Nordhäuser rauchende Schwefelsäure erhitzt, und die Dämpfe derselben in ein Glas, das Chlorschwefel enthält, leitet, die Dämpfe des letzteren in den Hals der Retorte, so bilden sie hier blaue Tropfen, die indessen verschwinden, wenn die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure anfangen sich stärker zu entwickeln, und die blauen Tropfen in den Chlorschwefel überführen. Man kann die blaue Verbindung erhalten, wenn man in sehr wenig Chlorschwefel sehr viel Schwefelsäure im wasserfreien Zustande leitet. Sie ist gewöhnlich wegen des grofsen Ueberschusses der wasserfreien Schwefelsäure fest, kann indessen auch flüssig erhalten werden, wenn der Ueberschufs der letzteren nicht zu grofs ist. Die

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXIV S. 293.

Digitized by Google

Verbindung ist nicht beständig, und durch's Erhitzen wird sie unter Entwicklung von schweflichter Säure in eine Mengung von schwefelsaurem Schwefelchlorid mit vieler überschüssiger Schwefelsäure verwandelt.

Ich habe in einer früheren Abhandlung gezeigt, dafs, wenn man wasserfreie Schwefelsäure in Chlorschwefel leitet, die erhaltene Flüssigkeit wie eine Auflösung der ersteren im letzteren betrachtet werden mufs; wenigstens beim Gefrierpunkt des Wassers entwickelt sich daraus noch keine schweflichte Säure, und selbst wenn sie Schwefelsäure im Uebermaafs enthält, behält sie die dem Chlorschwefel eigenthümlichen Eigenschaften; denn mit Wasser vermischt, bildet sich aufser Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure unterschweflichte Säure. Erst bei der Destillation erzeugt sich aus dieser Auflösung unter Entwicklung von schweflichter Säure das schwefelsaure Schwefelchlorid. — In einer anderen Abhandlung [1]) suchte ich es wahrscheinlich zu machen, dafs der gewöhnliche Chlorschwefel, selbst wenn man durch denselben lange Chlorgas hat streichen lassen, wahrscheinlich nur eine Auflösung von Schwefel in einem bisher nicht isolirt dargestellten Chloride des Schwefels sey, dessen Zusammensetzung durch die Formel $S\dot{C}l^2$ bezeichnet werden könne. Dieser in dem Chloride aufgelöste Schwefel ist es, welcher einer Auflösung von viel wasserfreier Schwefelsäure in wenig Chlorschwefel die blaue Farbe ertheilt, denn bekanntlich verbindet sich Schwefel mit sehr viel wasserfreier Schwefelsäure zu einer blauen Auflösung. Enthält dieselbe mehr Schwefel, so ist die Farbe derselben braun, und diese Farbe hat auch eine Auflösung, wenn Chlorschwefel mit weniger wasserfreier Schwefelsäure behandelt worden ist, die jedoch noch immer bei dieser Farbe der Auflösung im grofsen Ueberschufs vorhanden seyn kann, so dafs bei der Destillation derselben aufser schwe-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXII S. 542.

Digitized by Google

schwefelsaurem Schwefelchlorid noch wasserfreie Schwefelsäure überdestillirt.

Ich glaube, dafs die Darstellung dieser blauen Verbindung der Hypothese, den gewöhnlichen Chlorschwefel als eine Auflösung von Schwefel im Schwefelchlorid SCl^2 zu betrachten, noch mehr Wahrscheinlichkeit giebt.

Die Bereitung des schwefelsauren Schwefelchlorids, wie ich sie in meiner früheren Abhandlung angegeben habe, ist aufserordentlich langwierig und mühsam. Es gehört eine aufserordentlich grofse Menge von wasserfreier Schwefelsäure dazu, um eine gewisse Menge von Chlorschwefel beim Erhitzen in schwefelsaures Schwefelchlorid zu verwandeln. Bei den früheren Bereitungen sah ich sorgsam darauf, dafs die hinzugeleitete Schwefelsäure vollkommen wasserfrei sey. Später habe ich mich überzeugt, dafs diefs nicht unumgänglich nothwendig ist, und dafs man die Verbindung am einfachsten auf die Weise bereiten kann, dafs man Chlorschwefel unmittelbar mit guter Nordhäuser Schwefelsäure mengt, und das Gemenge einer Destillation unterwirft. Es ist vortheilhaft, einen Chlorschwefel anzuwenden, durch welchen man längere Zeit hat Chlorgas strömen lassen; man vermengt diesen mit dem 20- bis 30fachen Volum von rauchender Schwefelsäure. In dem Gemenge verliert, wenn der Chlorschwefel vorwaltend ist, die Schwefelsäure ihre rauchende Eigenschaft und färbt sich dunkelbraun; nach einiger Zeit sondert sich gewöhnlich eine dünne Schicht von etwas hellerer Farbe ab, die auf dem Gemenge schwimmt. Man unterwirft das Gemenge der Destillation bei sehr geringer Hitze; unter starker Entwicklung von schwefliehter Säure destillirt zuerst der überschüssige Chlorschwefel ab, darauf das schwefelsaure Schwefelchlorid, und es bleibt das zweite Hydrat (englische Schwefelsäure) in der Retorte zurück. Ich habe ge-

wöhnlich die Destillation so lange fortgesetzt, dafs die rückständige Schwefelsäure, mit Wasser vermischt, nicht mehr auf Silberoxydauflösung reagirte.

Hat man den Chlorschwefel mit einem Ueberschufs von Nordhäuser Schwefelsäure gemengt, so destillirt, unter Entwicklung von schweflichter Säure, wasserfreie Schwefelsäure mit schwefelsaurem Schwefelchlorid über.

Man kann in beiden Fällen nicht vermeiden, wenn man nichts vom schwefelsauren Schwefelchlorid verlieren will, dafs mit den Dämpfen desselben nicht auch Dämpfe von Schwefelsäurehydrat sich verflüchtigen, doch ist die Menge desselben nicht sehr bedeutend, da zwischen dem Kochpunkt des schwefelsauren Schwefelchlorids und dem des Schwefelsäurehydrats ein sehr grofser Unterschied ist. Wenn man das auf beschriebene Art erhaltene schwefelsaure Schwefelchlorid einer Destillation unterwirft, so kocht dasselbe wegen des Gehalts an Schwefelsäurehydrat erst bei einer höheren Temperatur als die reine Verbindung, oft erst bei 165° C. Durch vorsichtige und erneuerte Destillationen kann man es indessen vom Schwefelsäurehydrat trennen, und nun einen beständigen Kochpunkt erhalten.

Vermischt man einen Chlorschwefel, der viel überschüssigen Schwefel aufgelöst enthält, mit Nordhäuser Schwefelsäure, so scheiden sich gelbe ölartige Tropfen auf der Oberfläche des Gemenges aus, und unterwirft man dasselbe zur Gewinnung des schwefelsauren Schwefelchlorids der Destillation, so vereinigen sich diese Tropfen, gehen endlich auf den Boden der Flüssigkeit, und erstarren beim Erkalten des zurückbleibenden Schwefelsäurehydrats zu gelbem, sehr reinem Schwefel.

Nachdem diese Bemerkungen schon aufgeschrieben worden waren, ersah ich aus den *Comptes rendus* (*seconde semestre* 1838 *N.* 21 *S.* 895), dafs es Regnault

Digitized by Google

geglückt sey, die Verbindung S+2O+Cl darzustellen, deren Darstellung aus dem schwefelsauren Schwefelchlorid mir nicht glückte. Er erhielt sie durch Mengung von Chlorgas, schweflichtsaurem und ölbildendem Gase gemeinschaftlich mit der sogenannten holländischen Flüssigkeit.

XVIII. *Apparat zur Analyse organischer Substanzen; von Hrn. Hefs.*

(Aus dem *Bulletin scientifique* der Petersburger Akademie; vom Hrn. Verfasser übersandt.)

Vor einem Jahre beschrieb ich in Poggendorff's Annalen (Bd. XXXXI S. 198) eine Weingeistlampe, deren ich mich, statt des Kohlenfeuers, zur Analyse organischer Substanzen bediene. Diese Beschreibung war indefs nicht von einem die Dimensionen genau angebenden Maafsstabe begleitet, und konnte daher den Personen, welche dieselbe construiren wollten, schwerlich das Probiren ersparen. Deshalb glaube ich sie in allem ihrem Detail und mit allen seither an ihr angebrachten Verbesserungen wiederholen zu müssen.

Fig. 14 Taf. II zeigt den Apparat in vollständiger Aufstellung. Er besteht, wie man sieht, aus einem Tisch, getragen von zwei Ständern, welche an der Wand des Zimmers befestigt sind. Der Tisch ist in Fugen eingelassen, und von Gegengewichten gehalten, so dafs man ihn durch einen leichten Druck mit den Fingern nach Belieben während der Operation heben und senken kann.

Auf diesem Tisch sieht man zwei quadratische Träger aus Eisen, bestimmt die Verbrennungsröhre zu tragen. Fig. 5 zeigt einen dieser Träger in Detail, und Fig. 6 das auf diesem sitzende Stück für sich. Man denke sich dieses Stück fortgenommen; man legt dann auf die Träger eine Rinne von ziemlich starkem Eisen-

blech, die dazu dient, die Verbrennungsröhre vor zu heftiger Wirkung der Flamme, und somit vor dem Bersten und Entstalten zu schützen. Nachdem diese Röhre in die Rinne gelegt ist, setzt man die Stücke Fig. 6 darauf. Sie dienen als Stützen für eine Eisenstange von $\frac{3}{8}$ Zoll Dicke, welche die in Fig. 14 genügend angegebenen Schornsteine von Blech trägt. Bei der Operation ist die Flamme, ihrer ganzen Länge nach, von dergleichen Schornsteinen umgeben. Man hat sie von verschiedener Länge, von 3, 4 und 6 Zoll. Ohne Schornstein würde die Lampe keine Wirkung thun.

Rechts sieht man ferner das zur Auffangung des Wassers dienende Rohr voll Chlorcalcium und den Liebig'schen Kali-Apparat zur Aufsaugung der Kohlensäure.

Links sieht man ein gläsernes Gasometer. Es fafst 2 bis 3000 Cubikcentimeter und ist mit reinem Sauerstoff gefüllt. Zur gröfseren Sicherheit streicht das Gas durch einen Kali-Apparat, welcher zugleich die Geschwindigkeit des Stromes anzeigt; dann geht es, zur Trocknung, durch ein Rohr voll Chlorcalcium, und von dort in die Verbrennungsröhre. Die unter der letzteren Röhre stehende Lampe ist von verzinntem Eisenblech. Messing darf wegen seiner grofsen Wärmeleitung nicht angewandt werden.

Fig. 11 stellt einen Verticalschnitt der Lampe vor. Die Dimensionen dieser Figur sind, wie bei 8, 9, 10, linear genommen, die Hälften der wirklichen. Man erblickt daselbst den Theil *a*; diefs ist eine an beiden Seiten abgeplattete und oben halb offene Röhre. An die beiden platten Seiten sind zwei Wände *bb* geklebt (gelöthet). Zwischen diese Wände stellt man die Dochthalter, welche von zwei Dimensionen sind, wie Fig. 8 und 10. Fig. 9 stellt ihre gewöhnliche Dicke dar. Man versieht sie mit einem platten, gewebten Docht, welchen man doppelt nimmt. Er mufs die Dochthalter gut ausfüllen und $\frac{3}{8}$ Zoll herausragen. Die Rinne zur Aufnahme

Digitized by Google

der Dochthalter steht durch ein Seitenrohr in Verbindung mit einem Trichter, in welchem man eine Flasche mit Weingeist umkehrt. Ein auf der Verbindungsröhre senkrecht errichtetes Glasrohr zeigt die Höhe des Weingeistes in der Lampe an. Für gewöhnlich mufs er die Rinne bis zur halben Höhe ausfüllen. Der Docht taucht also mit dem unteren Theil in den Alkohol. Die Rinne mufs gerade so breit seyn, dafs man die Dochthalter bequem, ohne alle Anstrengung darin verschieben kann; andererseits darf sie auch nicht zu weit seyn, damit die Dochte nicht wackeln.

Wir besitzen eigentlich nur eine Analysir-Methode: die Verbrennung. Sie läfst sich auf verschiedene Weisen ausführen, und allgemein ist man darüber einverstanden, dafs es kein ausschliefsliches, in allen Fällen gleich zweckmäfsiges Verfahren gebe. Dieser Apparat eignet sich besonders gut für langsam und schwer verbrennliche Substanzen, wie Harze, Fette, Flüssigkeiten und besonders starre Substanzen von mäfsiger Flüchtigkeit.

Gewöhnlich verfahre ich folgendermafsen: Fig. 12 stellt das Verbrennungsrohr für sich dar. Kupferdrehspähne, so fein, dafs sie ein wolliges Ansehen haben, werden geglüht. Man macht einen Wulst aus ihnen und steckt diesen fast bis zur Mitte der Röhre hinein. Dann stellt man das Rohr aufrecht, verschliefst es unten durch einen Pfropf, bringt noch rothglühendes Kupferoxyd hinein, setzt einen zweiten Kupferwulst darauf und verschliefst durch einen Pfropf. Nachdem das Kupferoxyd so weit erkaltet ist, dafs man es handhaben kann, rüttelt man es, damit es hinlänglichen Raum, etwa ein Viertel der Länge des Verbrennungsrohrs, für die Verbrennungsproducte übrig lasse. Dann schiebt man einen Glasnachen hinein, wie er von Hrn. Liebig in seiner Anleitung zur Analyse organischer Substanzen beschrieben worden ist, und welcher die zu verbrennenden Substanzen enthält. Durch einen Kupferwulst stellt man den

Digitized by Google

Nacheu fest. Nachdem man die Röhre an ihren Ort gebracht hat, macht man Feuer fast unter der ganzen Länge des Kupferoxyds, und wenn man glaubt diefs sey hinreichend erhitzt (was bald geschieht), so fügt man noch einen Docht hinzu. Darauf stellt man auch zwei unter den hinteren Wulst. Die zu verbrennende Substanz befindet sich solchergestalt zwischen zwei Wärmequellen; sie verkohlt oder verflüchtigt sich, je nach ihrer Natur; man nähert das Feuer, je nachdem es die Substanz erträgt. Ein oder zwei Proben sind hinreichend für Jedermann, der schon eine Vorstellung von der Analyse hat. Ich bemerke nur, dafs der Sauerstoffstrom immer sehr langsam gehen mufs. Die Weingeistmenge, welche dieser Apparat erfordert, beträgt im Durchschnitt ein Liter für jede Analyse. Es giebt Substanzen die nur ein halbes Liter erfordern; andere dagegen gegen anderthalb und das je nach der Schnelligkeit, mit der man arbeiten will.

Endlich bemerke ich, dafs man allgemein gegen die Verbrennung in Sauerstoff eingewandt hat, sie sey auf stickstoffhaltige Substanzen nicht anwendbar. Wahr ist's, dafs diese Substanzen mehr Umsicht erfordern; allein sie geben, bis auf wenige, nicht so leicht zur Bildung von Stickstoffoxyd Anlafs, dafs sie die Anwendung von Sauerstoff verhinderten. Will man den Stickstoff bestimmen, so ersetzt man das Gasometer und den ersten Kali-Apparat durch einen Apparat zur Entwicklung eines Stroms von Kohlensäure. Construirt man diesen Apparat nach Art des Apparats vom Dr. Mohr [1]) für Wasserstoff, so erzeugt man einen Gasstrom so stark oder so schwach wie man will. Nach vollständiger Vertreibung der Luft aus dem Apparat sammelt man alles entwichene Gas in

1) Siehe *Bullet. scientif. T. IV p.* 1 die Analyse des *Uroxin's* (*Alloxantin's* der HH. Liebig und Wöhler) von Hrn. Fritzsche, eine Analyse, die nichts zu wünschen übrig läfst.

Digitized by Google

Kalilauge, welche die Kohlensäure absorbirt und das Stickgas vollständig zurückliefs.

Unnöthig ist die Bemerkung, dafs man sich dieses Apparats bedienen kann, selbst wenn man keine Anwendung vom Sauerstoff machen, sondern auf gewöhnliche Weise mit einer an einem Ende verschlossenen Röhre operiren wollte.

XIX. *Ueber eine auf Wiesen gebildete lederartige Substanz. Aus einem Schreiben des Hrn. Prof. L. M. Kersten.*

Freiberg, 16. Oct. 1838.

— Ich übersende Ihnen anliegend ein interessantes vegetabilisches Naturproduct, welches eine täuschende Aehnlichkeit mit weifsem geglättetem Handschuhleder zeigt, und sich auf einer Wiese, oberhalb des Drahthammers bei Schwarzenberg im Erzgebirge, im Laufe dieses Sommers, gebildet hat. Es wurde daselbst von Hrn. Fin. Prok. Lindner gefunden.

Auf dem stehenden Wasser dieser Wiese erzeugte sich nämlich eine schleimige grüne Substanz, welche sich, nachdem das Wasser langsam abgezogen worden, auf dem Grase absetzte, daselbst austrocknete, sich völlig entfärbte und endlich von diesem in grofsen Stücken abgezogen werden konnte. — Dieses natürliche Product gleicht, wie Sie sehen werden, auf seiner äufseren Fläche weichem geglättetem Handschuhleder oder geschmeidigem feinem Papier, ist etwas glänzend, sanft anzufühlen und von der Festigkeit gewöhnlichen weifsen Druckpapiers. Auf seiner unteren Fläche, welche auf dem Wasser ruhte, hat es eine lebhaft grüne Farbe, und man

unterscheidet noch deutlich grüne Blätter, aus denen der lederähnliche Ueberzug entstand. Ich glaube, dafs ein Botaniker die Species, zu der sie gehören, noch bestimmen könnte.

Mit der beschriebenen lederähnlichen Substanz habe ich, nachdem sie von der grünen Innenfläche abgezogen worden war, folgende Versuche angestellt.

Die Substanz entzündet sich sehr leicht, brennt mit wachsgelber Flamme, und hinterläfst eine blafs röthliche, rauh anzufühlende, leichte Asche. — Beim Erhitzen in einer kleinen Retorte entwickelt sie weifse dicke Dämpfe, dann einen Geruch nach verbranntem Papier und gleichzeitig setzen sich Tropfen von gelbem empyreumatischen Oel an den Retortenhals ab. Etwas später entbindet sich stark sauer reagirendes Wasser, welches, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verdampft. Auf dem Boden der Retorte bleibt eine leichte Kohle zurück.

Wasser, absoluter Alkohol, Aether, Salpetersäure und Königswasser äufsern keine Wirkung auf diese Substanz, lösen nichts daraus auf und auch bei dem Erhitzen mit diesen Flüssigkeiten verändert sie ihren Aggregatzustand nicht. — Eine Lösung von Kalihydrat löst die Substanz zu einer bräunlichen schleimigen Flüssigkeit auf. Kaustisches Ammoniak äufsert anfangs nur eine schwache Einwirkung auf diese Substanz. Erst nach einigen Tagen schwillt sie auf, erhält das Ansehen von nassem Druckpapier und wird theilweise zerstört.

Wird die Substanz mit Kalihydrat allmälig erhitzt und das sich entbindende Gas in eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul geleitet, so entsteht kein schwarzer Niederschlag; auch bemerkt man keine weifsen Nebel, wenn man das Gas mit einem Glasstab, welcher in Essigsäure getaucht ist, in Berührung bringt. — Hieraus folgt, dafs sich bei der Verbrennung der Substanz kein Ammoniak bildet, die Substanz daher keinen oder nur sehr wenig Stickstoff enthalten dürfte. — Die

Digitized by Google

Asche, welche nach dem Verbrennen der Substanz zurückbleibt, färbt, weder für sich noch mit Schwefelsäure befeuchtet, den blauen Dunst der Löthrohrflamme, und löst sich leicht in Borax zu einem in der Wärme tief gelben, erkaltet blafsgelben Glase auf. Mit Phosphorsalz liefert sie, unter Hinterlassung eines Skelettes von Kieselerde, eine blafsgelbe Perle. — Mit Soda und Salpeter auf Platinblech geschmolzen, bildet die Asche eine intensiv grüne Masse. — Sie reagirt nicht alkalisch, braust nicht mit Säuren, und giebt an das Wasser, sowohl in der Kälte, als Wärme, keine auflöslichen Salze ab.

Sonach besteht die Asche der fraglichen Substanz wesentlich aus Kieselerde, Mangan- und Eisenoxyd; sie selbst aber scheint ein Aggregat von Blättern zu seyn, aus denen das Blattgrün, der Extractivstoff, so wie die übrigen organischen Substanzen durch einen organischen Procefs völlig verschwunden sind. Ich werde suchen die Umstände kennen zu lernen, unter denen diese vollständige Entfärbung des Holzstoffes der Blätter vor sich ging, indem diefs auch in *technischer* Beziehung nicht ohne Interesse seyn dürfte.

Nachschrift von Ehrenberg.

Die sehr dankenswerthe Aufmerksamkeit des Hrn. Prof. Kersten auf diese lederartige Substanz brachte mir den schon in dem gröfseren Infusorienwerk S. 119 von mir berührten Gegenstand wieder näher, und erinnert allzu lebhaft an das Meteorpapier von Curland, als dafs ich nicht sogleich mich mit demselben mikroskopisch beschäftigen mochte. Was das obige Schwarzenberger Wiesenleder anlangt, so besteht es mikroskopisch völlig deutlich aus *Conferva capillaris*, *Conferva punctalis* und *Oscillatoria limosa*, welche zusammen einen dichten, oben von der Sonne ausgebleichten Filz bilden, der ei-

Digitized by Google

nige abgefallene Baumblätter und Grashalme einschliefst. Zwischen diesen Conferven liegen zerstreut zahlreiche Kieselinfusorien, besonders *Fragilarien* und *Meridion vernale*. Ich habe 16 verschiedene, 6 *Generibus* angehörige Arten solcher Kieselinfusorien darin beobachtet, überdiefs noch 3 Arten von Infusorien mit häutigen Panzern und vertrocknete Wasseräl chen (*Anguillula fluviatilis*) gefunden. Im Ganzen 20 verschiedene Arten. Die Kieselerde erklärt sich dadurch vollständig, auch ein Theil des Eisengehaltes, aber ein anderer Theil des letzteren und Mangan mag in dem wenigen Staube seyn, welcher neben den Infusorien zwischen den Conferven als unförmliche Partikelchen liegt. Umständlicher habe ich über das Meteorpapier von 1686 in der Academie der Wissenschaften einen Vortrag gehalten, und auch dieses ähnlich zusammengesetzt gefunden.

Durch die Correspondenz des Hrn. Prof. H. Rose mit Hrn. v. Berzelius und besondere Freundlichkeit des letzteren erhielt ich später auch die Ueberreste der von Grotthufs an Herrn Berzelius gesandten schwarzen papierartigen Meteor-Substanz in demselben von Grotthufs beschriebenen Päckchen. Erkennbare kleine Sämereyen oder Pflanzenblätter sind auch in diesen Fragmenten nicht enthalten; dagegen ist es ebenfalls dieselbe Conferve sammt denselben Infusorien-Arten, welche diese wie die früher untersuchte Masse zusammensetzen, deren schwarze Farbe durch kein Verkohlen erzeugt ist. Ueberdiefs sandte Hr. Berzelius ein Stück einer dem chinesischen Seidenpapier ähnlichen gelblichen Substanz, welche sich (ob neuerlich, ob vor alten Zeiten, ist nicht gesagt) am ausgetrockneten Rande eines Sees in Schweden gebildet hatte. Diese papierartige Masse ist ganz aus wieder einer anderen Conferve des süfsen Wassers, *Oedogonium vesicatum* Link (*Conferva vesicata* Agardh) gebildet, zwischen der sehr vieler Blüthenstaub von Fichten und auch Infusorien liegen.

Digitized by Google

XX. *Ueber das im Jahre 1686 in Curland vom Himmel gefallene Meteorpapier;*

von C. G. Ehrenberg.

(Aus den Berichten der K. Preufs. Academie.)

Am 31. Januar 1686 fiel beim Dorfe *Rauden* in Curland mit heftigem Schneegestöber eine grofse Masse einer papierartigen schwarzen Substanz aus der Luft; man sah sie fallen, und fand sie nach Tische an Orten, wo die beschäftigten Arbeiter vor Tische nichts Aehnliches gesehen hatten. Diese 1686 und 1688 umständlich beschriebene und abgebildete Meteorsubstanz war neuerlich von Hrn. v. Grotthufs, nach einer chemischen Analyse, wiederholt für Meteormasse gehalten worden, den angegebenen Nickelhalt hatte aber Hr. v. Berzelius, der sie ebenfalls analysirte, nicht erkannt, und Hr. v. Grotthufs widerrief ihn dann selbst. In Chladni's Werke über die Meteore ist sie aufgeführt und auch in Nees von Esenbeck's reichem Nachtrage, in R. Brown's bot. Schriften ist sie als Aërophyt angemerkt. Hr. E. untersuchte diese Substanz, von welcher etwas auf dem Königlichen Mineraliencabinet (auch in Chladni's Sammlung) befindlich ist, mikroskopisch. Sie besteht danach völlig deutlich aus dicht verfilzter *Conferva crispata*, Spuren eines *Nostoc* und aus bis 29 wohlerhaltenen Infusorien-Arten, von denen nur 3 in dem gröfseren Infusorien-Werke noch nicht erwähnt, aber wohl auch schon bei Berlin lebend vorgekommen sind, überdiefs auch aus Schaalen der *Daphnia Pulex?* Von den 29 Infusorien-Arten sind nur 8 kieselschaalige, die übrigen weich oder mit häutigem Panzer. Mehrere der ausgezeichnetsten sehr seltenen Bacillarien sind darin häufig. Diese Infusorien haben sich nun 152 Jahre erhalten. Die

Digitized by Google

Masse kann durch Sturm aus einer curländischen Niederung abgehoben und nur weggeführt, aber auch aus einer sehr fernen Gegend gekommen seyn, da selbst aus dem Mexicanischen Amerika Hr. Carl Ehrenberg die bei Berlin lebenden Formen eingesandt hat. In der Substanz liegende fremde Saamen, Baumblätter und andere dergl. Dinge würden, bei weiterer Untersuchung gröfserer Mengen, solche Zweifel entscheiden. Die vielen inländischen Infusorien und die Schaalen der gemeinen *Daphnia Pulex* scheinen dafür zu sprechen, dafs ihr Vaterland weder die Atmosphäre noch Amerika, sondern wohl doch Ostpreufsen oder Curland war. — Die Substanz und die Abbildungen aller Bestandtheile derselben wurden vorgezeigt.

XXI. *Sturm auf Isle de France.*

Der Sturm, welcher am 6. März 1836 Isle de France verwüstete und sich auch bis zur Insel Bourbon erstrecke, hat auf den Dünen an der Küste der ersten Insel bleibende Spuren seines Daseyns hinterlassen. Er hat nämich diese Dünen, die ganz aus Korallensand bestehen, 20 bis 25 Fufs hoch, und mit Pflanzen bekleidet sind, durch den in die Luft geführten Sand fast überall um 8 bis 10 Zoll *erhöht*. Regen befestigten darauf diesen Sand und erweckten bald eine neue Vegetation; diese Thatsache macht die Bildung und Vergröfserung der Dünen begreiflich. Bei diesem Sturm stand das Barometer zu *Flacq*, fast im Niveau des Meeres, auf 316 P. Lin., und zugleich fielen 7,5 P. Zoll Regen. — In 88 Tagen, vom April bis August fielen 240 Lin. Regen, 125 bei Tage, 115 bei Nacht. (*Bibl. univ. T. XIII p.* 190.)

Digitized by Google

XXII. *Auffindung der Lagerstätte des Sonnensteines* 1831 *an der Selenga in Sibirien;*

von Dr. Karl Gustav Fiedler,
K. S. Bergcommissair aus Dresden.

Wenn man Werchne-Udinsk verlassen und die Selenga passirt hat, um sich nach Irkutzk zu begeben, so führt bald der Weg längs dem rechten Ufer des Flusses an steilen Felsen, unter welchen einige einzelne Häuser stehen, vorüber. Man sieht hier mehrere ziemlich seigere Gänge, welche sich durch ihre Weifse [1]) von dem schwarzen basaltischen Gestein, welches sie durchsetzen, auszeichnen; ich untersuchte die nächsten, ob sie wohl erzführend seyn möchten, fand aber, dafs sie blofs aus nelkenbraunem Feldspath, zuweilen mit ein wenig Quarz verwachsen, bestanden [2]). Als ich mich über die Art des Feldspathes unterrichten wollte, und einen der unter einander verwachsenen Feldspathkrystalle betrachtete, so bemerkte ich auf seinen Theilungsflächen einen schönen Goldschimmer, und war erfreut den Sonnenstein endlich an seiner Lagerstätte gefunden zu haben [3]).

Es ist rein unmöglich diese Lagerstätten nicht wieder aufzufinden, wenn ich auch die Entfernung von Werchne-Udinsk nicht genau angeben kann, und mir

1) Sie rührt von einem äufserst zarten weifsen Ueberzug kohlensauren Kalks her; an einzelnen Stellen ist auch der Feldspath etwas weifslich. *F.*

2) Selten zeigt sich hin und wieder ein kleiner Punkt Magneteisenstein oder etwas brauner Sphen. *F.*

3) Man vermuthete ihn in Ostindien. Es waren nur wenig Probestücke davon vorhanden, als: ein kleiner Ringstein in der Edelsteinsammlung Sr. Majestät der Kaiserin von Rufsland; ein Paar Ringsteine in der van der Null'schen Sammlung in Wien; ein Säbelgriff des Pascha Ali von Janina. *F.*

Digitized by Google

der Name der dort stehenden Häuser entfallen ist. Da wo man bei ihnen vorbei ist, kommt man an einen Thorweg von Stangen, welcher den Weg sperrt; ganz dicht dabei streichen einige kleine Gangtrümmer dieses Feldspathes von einigen Zollen Mächtigkeit am Felsen herab, so dafs man mit dem Wagen heranfahren und den Sonnenstein mit der Hand aus dem Wagen erreichen könnte. Die einbrechende Dunkelheit hielt mich ab, die anderen dieser analogen Gänge zu untersuchen.

Der Sonnenstein ist zwar, wo er zu Tage aussteht, stark zerklüftet, so dafs es schwer hält gröfsere, zusammenhängende, reine Parthieen herauszuschneiden, die jedoch immer noch schöner sind, als die in der Van der Null'schen Sammlung als grofse Seltenheit betrachteten Stücke. Jedoch ist nicht zu zweifeln, dafs wenn man tiefer in's frische Gebirg brechen wird, sich auch zusammenhängendere Stücke finden werden, welche, der nicht unbedeutenden Mächtigkeit der Gänge nach, zu Vasen von wenigstens ein Paar Fufs Höhe dienen können, die schön und auch nicht ohne Werth seyn würden, da schon ein Ringstein bisher so selten und theuer war.

Ueber diesen Feldspath ist noch zu bemerken, dafs er seinen Goldschimmer der Vulkanität verdankt, in welcher er entstand.

Noch glaube ich nicht unbemerkt lassen zu dürfen, dafs in einigen Sammlungen schöne Avanturine unter dem Namen Sonnenstein aufbewahrt werden.

Haüy giebt *Tom. II p.* 607, 3 an, dafs sich an den Ufern des weifsen Meeres Feldspath avanturiné finde, und es gelang dem Feuereifer für alles vaterländisch Interessante und Nützliche, dem wirklichen Geh. Rath Hrn. v. Perowsky auf Settowatoi Ostrow (die Sattel-Insel) kleine Parthieen Feldspath aufsprengen zu lassen, wo in einer trüben, weifslichen, durchschimmernden Masse unregelmäfsig zerstreute, goldartig schimmernde Theile sich zeigen. Bei dem Sonnenstein hin-

Digitized by Google

gegen erscheinen unzählige, dicht an einander gereihte Goldflitterchen, in Ebenen parallel der Haupt-Theilungsfläche, so dafs das Stück, was, in veränderter Richtung gehalten, braun aussieht, in die richtige Lage gebracht plötzlich, vergoldet aussieht, was eine überraschende schöne Wirkung hervorbringt. Jedoch gehört Sonnenschein oder wenigstens helles Kerzenlicht dazu, wenn der Sonnenstein in goldnem Glanze schimmern soll.

Der wirkliche Staatsrath Hr. v. Struve in Hamburg zeigte mir ein kleines angeschliffenes Stück Feldspath, das mit einer Etiquette von Fredriksvärn in Norwegen versehen war, wo es sich einmal einzeln gefunden haben soll; es sah dem sibirischen Sonnenstein ganz ähnlich.

Die Stücke, welche bisher, wie erwähnt, vom Sonnenstein vorhanden waren, wurden daher, wie sich jetzt nachweisen läfst, durch reisende Kaufleute als Geröll in der Selenga gefunden, mitgebracht; ich sah selbst ein solches Geröll, was angeschliffen war. Es pflegen häufig die von der chinesischen Gränze kommenden Kaufleute, welche alle die Selenga passiren und bei der Lagerstätte des Sonnensteins vorbei reisen müssen, von dort mancherlei ganz wunderlich, man kann sagen chinesisch gezeichnete Gesteine [1]) mitzubringen; sie sind auf alles aufmerksam, und nehmen alle Steine mit, die ihnen auffallen, und von denen sie erwarten, dafs sie geschliffen hübsch aussehen werden [2]).

1) Siehe meinen Bericht über die Zinnsteingruben am Onon, am Schlufs in Karsten's Archiv für Bergbau. *F.*

2) Da bei meiner Ankunft in St. Petersburg im Spätherbst 1832 das letzte Dampfboot mich zur Abreise aufforderte, so übergab ich meine Entdeckung der K. Min. Gesellschaft daselbst, nebst Proben, um beides an der edelsten Stelle niederzulegen. *F.*

XXIII. *Einige Worte über das Jablonnoi-Chrebet (das Apfelgebirge)* [1]*; von Demselben.*

In der Abhandlung über den Diaspor etc. in diesen Annalen, Jahrg. 1832, Stück 6 S. 333, erwähnte ich des Jablonnoi-Chrebet; leider war es mir nicht vergönnt, es näher zu untersuchen, doch kann ich nicht umhin auf diesen gewifs wichtigen Gebirgszug aufmerksam zu machen, da er grofse Aehnlichkeit mit dem Ural hat, mit ihm zwar gegen 570 deutsche Meilen weiter östlich, aber doch in paralleler Richtung streicht, ähnliche Gebirgsarten zeigt und mit ihm von gleichzeitiger Bildung zu seyn scheint. Das Jablonnoi-Chrebet besteht, so viel ich mich erinnere, in der Mitte aus Granit, an dessen beiden Seiten sich Grünstein zeigt; es ist niedrig und verspricht in seinen sumpfigen Niederungen Goldalluvionen zu enthalten. In den tiefen Wasserriesen an der Ostseite findet sich Schliech. Zwischen dem Ural und dem Jablonnoi-Chrebet, ziemlich in der Mitte, liegt ein ähnlich streichender Gebirgszug des Altai, in welchem sich schon i. J. 1836 Spuren von Alluvions-Gold zeigten, und der bei näherer Untersuchung in den letzten Jahren sich reich an Gold erwies, und, wie beim Ural, besonders an der östlichen Seite; ein gleiches Verhältnifs möchte beim Jablonnoi-Chrebet wohl auch sich finden.

Auch der sich nördlich von Irkutzk, zwischen der Lena und der unteren Angara hinüberziehende Gebirgszug, an dessen westlichem Abhange sich Goldblättchen gefunden haben sollen, verdient eine Berücksichtigung. Man fand ferner in der Stadt Irkutzk bei Brunnengrabungen, also an der Westseite dieses Gebirges, eine aufgeschwemmte schwache Lage, einige Lachter tief unter der Oberfläche, welche in geringer Menge ganz feine Schüppchen gediegenes Gold und vielen feinen Schliech enthielt, ganz in dem Maafse, wie ihn die Kama vom westlichen Abhange des Urals an 600 Werste weit (in gerader Linie gerechnet) bis in die Nähe von Kasan geführt hat.

1) Dieses Gebirge kommt etwa unter dem 127° östl. Länge aus dem chinesischen Gebiet, und setzt gegen 900 Werst weit gegen NO., macht dann fast einen rechten Winkel gegen O. und erreicht nach 125 Werst die Gränze der Mantschurei, an welcher es dann gegen NO. fortsetzt und die Gränze macht u. s. w.

Digitized by Google

1839. ANNALEN No. 2.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXXVI.

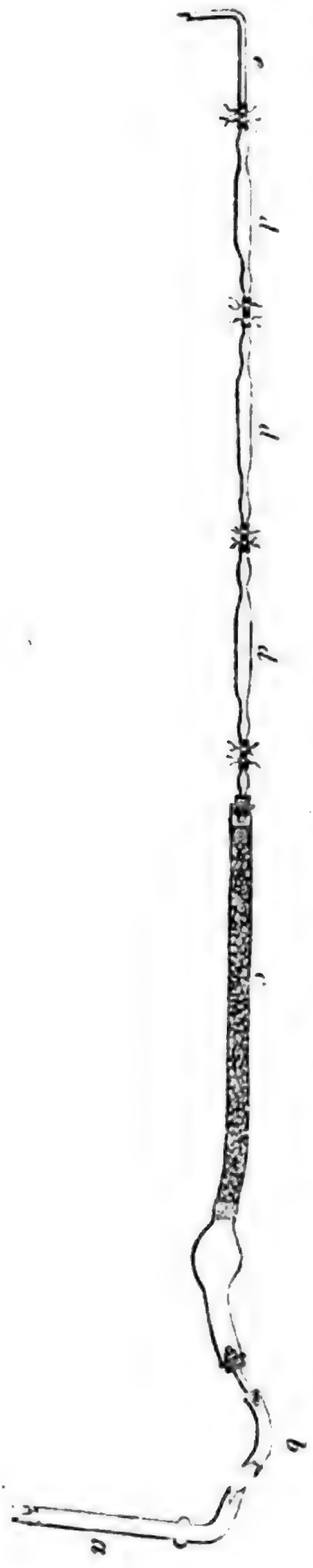
I. *Ueber die gasförmigen Producte des Hohofens und ihre Benutzung als Brennmaterial;*

von Dr. R. Bunsen in Cassel.

Die nachstehende, im Auftrage Kurfürstlich hessischer Oberbergdirection auf dem herrschaftlichen Eisenwerke zu Veckerhagen angestellte Untersuchung enthält einen Theil der theoretischen Resultate einer gröfseren Arbeit, mit der Hr. Hütteninspector Pfort, in Verbindung mit mir, gegenwärtig sich beschäftigt. Sind auch die darin angeführten Versuche keineswegs als den Gegenstand erschöpfend zu betrachten, so dürften sie doch schon einer vorläufigen Mittheilung nicht unwerth seyn, da sie die wichtigsten Momente umfassen, welche bei practischen Untersuchungen über diesen, für die gesammte Metallurgie so wichtigen Gegenstand zur Basis dienen können. Zunächst wird es erforderlich seyn, den zum Auffangen dieser gasförmigen Hohofenproducte benutzten Apparat, so wie die bei der Untersuchung derselben befolgte Methode zu erörtern.

Das einfachste Verfahren, diese Stoffe in beliebigen Teufen des Ofens aufzusammeln, scheint zwar dadurch gegeben, dafs man sie durch ein, in den Schacht gesenktes Rohr an die Oberfläche der Gicht leitet, und in geeigneten Gefäfsen über Quecksilber auffängt. Allein diefs Verfahren setzt voraus, dafs der Widerstand, den sie bei ihrem Widerstande durch die Gichten erleiden, gegen die Reibung der Luft an den Wänden des eingesenkten Rohres überwiegend genug ist, um die Pressung zu überwinden, welche beim Auffangen in der Quecksilberwanne stattfindet, was, wie die Erfahrung gezeigt

Digitized by Google



hat, keineswegs der Fall ist. Das erwähnte Verfahren wurde daher als unzulässig verworfen, und dagegen der nachstehend beschriebene Apparat benutzt, der sich als sehr zweckmäfsig für diese Art von Untersuchungen bewährt hat:

a langes aus Flintenläufen zusammengeschweifstes Rohr;

b ein 5 Zoll weites, an den Flintenlauf gelöthetes Bleirohr;

c Chlorcalciumrohr, zum Trocknen der Gase;

d, *d*, *d* kleine, zu Spitzen ausgezogene Glasröhrchen, von etwa 15 Kubikcentimeter Inhalt, durch Kautschuckverbindungen mit einander vereinigt.

e Rohr, um den Apparat mit einer Luftpumpe zu verbinden.

Nachdem die Dichtigkeit dieser Vorrichtung bei dem Drucke einer halben Atmosphäre geprüft war, wurde das Eisenrohr mit einem feuerfesten Beschlage versehen, und von $1\frac{1}{2}$ zu $1\frac{1}{2}$ Fufs mit einem Drahtringe umwunden, um die Tiefe der Einsenkung bestimmen zu können. Während dasselbe, etwa 5 Zoll von dem Kernschacht abstehend, auf der Windseite mit den Gichten in senkrechter Richtung niederging, liefs sich das Bleirohr leicht an einen zum Experimentiren geeigneten Ort leiten. Die Gase strömten aus diesem, in verschiedener Krümmung fortgeleiteten Kanale mit fühlbarer

Gewalt aus, liefsen sich, obgleich sie völlig erkaltet waren, sehr leicht entzünden, und brannten mit bläulichgelbrother Flamme ruhig an der Mündung fort. Obgleich sie sogar das auf beiden Seiten mit Baumwolle verstopfte Chlorcalciumrohr, und die feinen Oeffnungen der vorgelegten Glasröhrchen freiwillig durchströmten, so wurde doch der gröfseren Sicherheit wegen das Ende des Apparats mit einer Luftpumpe verbunden, und so lange Luft durch das Röhrensystem hindurchgesogen, bis man versichert seyn konnte, das Gas aus der beabsichtigten Tiefe unvermischt erhalten zu haben. Um jede Verunreinigung und Verwechslung unmöglich zu machen, wurden die Röhrchen sogleich an Ort und Stelle hermetisch mit dem Löthrohr verschlossen, mit einer Demantfeder bezeichnet, und erst bei der eudiometrischen Untersuchung unter Quecksilber wieder geöffnet.

Zu den Versuchen diente ein von mir selbst getheiltes und kalibrirtes Quecksilbereudiometer, von solchen Dimensionen, dafs sich noch Tausendtheile des gewöhnlich angewandten Gasvolumens durch Schätzung bestimmen liefsen.

Der Kohlensäuregehalt des Gasgemenges wurde durch eine, um einen Clavierdraht gegossene, befeuchtete Kalihydratkugel bestimmt, an welcher vier Drahtspitzen so mit eingegossen waren, dafs die Kugel beim Emporschieben in dem Eudiometer die Wände des Glases nicht berühren und mit Kali befeuchten konnte. Um sodann die Menge des Grubengases, Wasserstoffs und Kohlenoxyds zu bestimmen, wurde aus kleinen, vor der Glasbläserlampe gefertigten, mit chlorsaurem Kali gefüllten Retorten Sauerstoff entwickelt, und nach völliger Austreibung der atmosphärischen Luft aus dem nur $\frac{1}{2}$ Linie weiten Retortenhalse unmittelbar zu dem gemessenen, von Kohlensäure befreiten Gasvolum geleitet. Nach Verbrennung der Gase und nach Absorption der gebildeten Kohlensäure hinterblieb der Stickstoff mit über-

Digitized by Google

schüssigem Sauerstoff gemengt, von dem er leicht durch eine, auf obige Weise vorgerichtete Phosphorkugel befreit werden konnte. Dabei ist zu bemerken, dafs die durch die Tension der gebildeten phosphorigen Säure bewirkte Volumenvergröfserung zu $\frac{1}{4}\sigma$ durchschnittlich angenommen und in Rechnung gebracht wurde.

Reducirt man die erhaltenen Gasvolumen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur, und nennt man:

1) das angewandte Volumen α,
2) das Vol. nach Absorption der Kohlensäure β,
3) das Vol. nach Zulassung des Sauerstoffs γ,
4) das Vol. nach erfolgter Verbrennung δ,
5) das Vol. nach Absorpt. der gebild. Kohlensäure ε,
6) das Vol. nach Absorpt. des rückst. Sauerstoffs η,

so beträgt:

1) der Kohlensäuregehalt $\alpha-\beta=a$,
2) der Stickstoffgehalt $\eta-\frac{1}{4}\sigma=b$,
3) der Gehalt der brennbaren Gase zusammen $\alpha-a-b=c$,
4) der in die Verbrennung eingegangene Sauerstoff $\beta-\gamma-\varepsilon+\eta-\frac{1}{4}\sigma\,\eta=d$,
5) die erzeugte Kohlensäure $\delta-\varepsilon=e$.

Unter diesen zu bestimmenden Gröfsen sind nur drei unbekannte, für welche sich leicht drei Gleichungen finden lassen. Nennen wir die Menge des Kohlenoxyds x, die des Grubengases y, und die des Wasserstoffs z, so ist zunächst:

$$x+y+z=c.$$

Geht man ferner von dem Umstande aus, dafs Kohlenoxyd und Wasserstoff, um zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen, die Hälfte ihres Volumens an Sauerstoff bedürfen, das Grubengas aber sein doppeltes Volumen, um in Kohlensäure und Wasser verwandelt zu werden, so erhält man als zweite Gleichung:

$$\tfrac{1}{2}x+\tfrac{1}{2}y+2z=d.$$

Die dritte folgt endlich aus dem Umstande, dafs Koh-

lenoxydgas, wie das Grubengas, sein gleiches Volumen an Kohlensäure erzeugt, wenn es mit Sauerstoff verbrennt, nämlich:

$$x+y=e.$$

Demnach ergeben sich die Werthe von x, y, z:

$$x=e-\frac{2d-c}{3},$$

$$y=\frac{2d-c}{3},$$

$$z=c-e.$$

Diese Gleichungen reichen zur Untersuchung der Gichtgase hin, da sich, wiederholten Versuchen zufolge, keine anderen brennbaren Gasarten darin finden, als die erwähnten. Wir können uns daher sogleich zu den Versuchen wenden, für welche das Gas am 28. Sept. v. J. zu Veckerhagen von Morgens 2 Uhr bis Abends 11 Uhr eingesammelt worden war.

Versuch I.

1) Tiefe des Rohrs unter der Ofengicht 3'.
2) Tiefe des Rohrs unter der Kohlengicht 1'.
3) Pressung des Windes 17".
4) Temperatur des Windes 250°.
5) Verhalten des Ofens: etwas unruhiger Gang; Schlacke blasenwerfend, zähe, schwach grünlich; Tümpel- und Gichtflamme nicht ganz durchsichtig, gelblich.

Untersuchung des Gases:

	Vol.	Temp. Celsius.	Druck. Meter.	Vol. b. 0° u. 0m,76.
Anfänglich angewandt	100,5	13°,3	0,4412	60,78
Nach Absorption der Kohlensäure	92,8	12 ,5	0,4347	50,71
Nach Zulassung des Sauerstoffs	121,3	12 ,2	0,4636	70,76

	Vol.	Temp. Celsius.	Druck. Meter.	Vol. b. 0° u. 0m,76.
Nach der Verbrennung	107,2	12°,2	0,4496	66,66
Nach Absorption der Kohlensäure	81,0	10 ,0	0,4272	43,88
Nach Absorption d. Sauerstoffrückstandes	66,7	10 ,7	0,4106	33,78.

1) Gesammtvolume des Wasserstoffs, Grubengases und Kohlenoxydgases 16,93
2) Bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure 16,78
3) Bei der Verbrennung absorbirter Sauerstoff 10,10

Zusammensetzung des Gemenges dem Volume nach:

Stickstoff	60,78
Kohlenoxyd	26,29
Kohlensäure	8,74
Wasserstoff	1,96
Grubengas	2,23
	100,00.

Versuch II.

1) Tiefe des Rohrs unter der Ofengicht 4′ 5″.
2) Tiefe des Rohrs unter der Kohlengicht 2′.
3) Pressung des Windes 16″,1.
4) Temperatur des Windes 243° C.
5) Verhalten des Ofens: Geringes Senken der Gichten auf der Windseite; Tümpelflamme hellgelb, leuchtend; Gichtflamme nicht ganz durchsichtig, fahl und leuchtend; rohes Erz vor der Form; Schlacke zähe und gaar; Gaarrauch nicht sehr stark; Eisen von guter Beschaffenheit.

	Vol.	Temp. Celsius.	Druck. Meter.	Vol. b. 0° C. u. 0m,76
Anfängliches	86,2	12°,7	0,4472	48,42
Nach Absorption der Kohlensäure	78,4	13 ,5	0,4381	43,01
Nach Zulassung von Sauerstoff	102,8	13 ,5	0,4627	59,57
Nach der Verbrennung	91,3	13 ,5	0,4512	51,59
Nach Absorption der Kohlensäure	70,7	13 ,8	0,4294	37,98
Nach Absorption des Sauerstoffs	58,0	14 ,0	0,4155	29,09

1) Gesammtmenge der brennbaren Gase 13,92
2) Bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure 13,61
3) Absorbirter Sauerstoff 7,98

Zusammensetzung des Gases dem Volume nach:

Stickstoff	60,07
Kohlenoxyd	25,31
Kohlensäure	11,17
Wasserstoff	1,41
Grubengas	2,04
	100,00.

Versuch III.

1) Tiefe des Rohrs unter der Ofengicht 6′
2) Tiefe des Rohrs unter der Kohlengicht 3′
3) Pressung des Windes 16″,3
4) Temperatur des Windes 267° C.
5) Verhalten des Ofens: Tümpelflamme ruhig leuchtend, schwach hervordringend; Gichtflamme gelblich fahl leuchtend; Form hell und ruhig; Schlacke gaar, jedoch etwas grünlich; nicht sehr starker Gaargeruch.

	Vol.	Temp. Celsius.	Druck. Meter.	Vol. b. 0° C. u. 76m.
Anfängliches	96,5	12°,0	0,4435	53,89
Nach Absorption der Kohlensäure	93,7	11 ,5	0,4408	52,10
Nach Zulassung von Sauerstoff	121,3	12 ,2	0,4692	71,61
Nach der Verbrennung	107,1	11 ,9	0,4542	61,25
Nach Absorption der Kohlensäure	80,0	9 ,0	0,4300	44,25
Nach Absorption des Sauerstoffs	67,5	10° ,0	0,4174	34,83

1) Volumen der verbrennlichen Gase 17,27
2) Volumen der gebildeten Kohlensäure 17,00
3) Volumen des verbrannten Sauerstoffs 10,09

Zusammensetzung der Gase dem Volume nach:

Stickstoff	64,63
Kohlensäure	3,32
Kohlenoxyd	27,95
Grubengas	1,80
Wasserstoff	2,30
	100,00.

Versuch IV.

1) Einsenkung des Rohrs unter der Ofengicht 7′ 6″
2) Einsenkung des Rohrs unter der Kohlengicht 4′ 9″
3) Pressung des Windes 16″,8
4) Temperatur des Windes 284° C.
5) Verhalten des Ofens: Tümpel- und Gicht-Flamme schwach leuchtend, ohne starken Gaarrauch; Form hell und leuchtend; Schlacke stark grünlich gefärbt; rohes Erz vor der Form; ungleiche Senkung der Gichten an der Windseite. Wasserdampfent-

wicklung im Rohr von diesem Punkte an abwärts aufhörend.

	Vol.	Temp. Celsius.	Druck. Meter.	Vol. b. 0° C. u. 0m,76
Anfängliches	103,1	12°,0	0,5214	67,69
Vol. nach Absorption der Kohlensäure	101,1	14 ,5	0,5180	65,33
Vol. nach Zulassung des Sauerstoffs	127,5	14 ,3	0,5453	86,83
Vol. nach der Verbrennung	111,5	14 ,8	0,5294	73,58
Vol. nach Absorption der Kohlensäure	81,0	15°,0	0,4951	49,96
Vol. nach Absorption des Sauerstoffs	70,0	15 ,0	0,4848	41,25

1) Vol. des Wasserstoffs, Grubengases und Kohlenoxyds 24,08
2) Vol. der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure 23,62
3) Vol. des verschwundenen Sauerstoffs 12,71

Zusammensetzung des Gasgemenges dem Volume nach:

Stickstoff	60,94
Kohlenoxyd	32,59
Kohlensäure	3,49
Wasserstoff	2,32
Grubengas	0,66
	100,00.

Versuch V.

1) Einsenkung des Rohrs unter der Ofengicht 9'
2) Einsenkung des Rohrs unter der Kohlengicht 7' 10"
3) Pressung des Windes 16",9

4) Temperatur des Windes 289° C.

5) Verhalten des Ofens: Tümpelflamme weifs, etwas dampfend; Gichtflamme durchsichtig, wenig leuchtend, mit etwas mehr Gaarrauch; Form nicht sehr hell; Wind auf der Schlacke flatternd; die sehr hoch stehende Schlacke stark grün gefärbt.

	Vol.	Temp. Celsius.	Druck. Meter.	Vol. b. 0° C. u. 0m,76
Anfängliches	123,0	12°,2	0,4786	74,07
Nach Absorption der Kohlensäure	120,0	13 ,0	0,4743	71,41
Nach Zulassung des Sauerstoffs	154,3	13 ,8	0,5026	97,02
Nach der Verbrennung	137,0	13 ,8	0,4916	84,20
Nach Absorption der Kohlensäure	106,0	11 ,5	0,4470	59,77
Nach Absorption des Sauerstoffs	88,0	13 ,0	0,4287	46,15

1) Vol. der brennbaren Gase 24,46

2) Vol. der durch Verbrennung gebildeten Kohlensäure 24,49

3) Vol. des absorbirten Sauerstoffs 12,70

Zusammensetzung der Gase dem Volume nach:

Stickstoff	62,30
Kohlenoxyd	32,23
Kohlensäure	4,67
Wasserstoff	0,38
Grubengas	0,42
	100,00.

Versuch VI.

1) Einsenkung des Rohrs unter der Ofengicht 12'

2) Einsenkung des Rohrs unter der Kohlengicht 9' 4"

3) Pressung des Windes 17″
4) Temperatur des Windes 280° C.
5) Verhalten des Ofens: Gaarer ruhiger Gang; Tümpel- und Gichtflamme röthlich schwach leuchtend; Schlacke noch ziemlich grün; Form sehr hell; starker Gaarrauch.

	Vol.	Temp. Celsius.	Druck. Meter.	Vol. b. 0° C. u. 0^{m},76
Anfängliches	105,0	15°,0	0,5264	68,86
Nach Absorption der Kohlensäure	97,8	11 ,5	0,5160	63,66
Nach Zulassung des Sauerstoffs	135,0	14 ,8	0,5526	93,19
Nach der Verbrennung	119,8	15 ,0	0,5372	80,18
Nach Absorption der gebildeten Kohlensäure	89,8	13 ,0	0,5063	57,05
Nach Absorption des Sauerstoffs	68,7	14 ,7	0,4938	41,29

1) Vol. der brennbaren Gase 22,37
2) Vol. der gebildeten Kohlensäure 23,13
3) Vol. des absorbirten Sauerstoffs 13,77

Zusammensetzung der Gase dem Volume nach:

Stickstoff	59,93
Kohlensäure	7,56
Kohlenoxyd	28,57
Grubengas	2,53
Wasserstoff	1,41
	100,00.

Versuch VII.

1) Einsenkung des Rohrs unter der Ofengicht 15′
2) Einsenkung des Rohrs unter der Kohlengicht 13′
3) Pressung des Windes 17″,2

4) Temperatur des Windes 313° C.

5) Verhalten des Ofens: Tümpelflamme stark hervorbrechend, leuchtend; Gichtflamme durchsichtig, röthlich bläulich; Form sehr hell; starker Gaarrauch; Erzgang ruhig; Schlacke schwach grünlich.

	Vol.	Temp. Celsius.	Druck. Meter.	Vol. b. 0° C. u. 0m,76
Anfängliches	117,2	12°,2	0,4786	70,57
Nach Absorption der Kohlensäure	111,6	12 ,5	0,4731	66,37
Nach Zulassung von Sauerstoff	153,2	12 ,5	0,5154	99,25
Nach der Verbrennung	139,5	12 ,5	0,5021	88,04
Nach Absorption der Kohlensäure	111,3	12 ,2	0,4718	66,07
Nach Absorption des Sauerstoffs	82,3	13 ,8	0,4426	44,47

1) Menge der entzündlichen Gase 21,90

2) Gebildete Kohlensäure 21,97

3) Absorbirter Sauerstoff 11,21

Zusammensetzung der Gase dem Volume nach:

Stickstoff	62,96
Kohlenoxyd	31,61
Kohlensäure	5,95
Wasserstoff	0,24
Grubengas	0,24
	100,00.

Zusammenstellung der in den verschiedenen Teufen des Hohofens vorkommenden Gasgemenge.

Tiefe unter der Ofengicht		3′	4′ 5″	6′	7′ 6″	9′	12′	15′
Tiefe unter der Kohlengicht		1′	2′	3′	4′ 9″	7′ 10″	9′ 4″	13′
Zusammensetzung der Gase dem Volume nach	Stickstoff	60,78	60,07	64,63	60,94	62,30	59,93	62,96
	Kohlenoxyd	26,29	25,31	27,94	32,59	32,23	28,57	30,61
	Kohlensäure	8,74	11,17	3,32	3,49	4,67	7,56	5,95
	Wasserstoff	1,96	1,41	2,30	2,32	0,38	1,40	0,24
	Grubengas	2,23	2,04	1,80	0,66	0,42	2,54	0,24
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Werfen wir einen Blick auf diese Zusammenstellung, so ergeben sich einige Thatsachen, die eine nähere Betrachtung verdienen. Der bedeutende Kohlensäuregehalt in der oberen Gicht nimmt plötzlich ab, und bleibt sich dann, mit kaum merklicher Zunahme nach unten, ziemlich gleich. Diese plötzliche Zunahme mufs als Folge einer Kohlensäure-Entwicklung in dem oberen Theile des Ofens betrachtet werden, welche bei der hier herrschenden Temperatur beginnt, und durch die hier auftretende Atmosphäre von Wasserdampf vorzugsweise begünstigt wird. Aeufserst merkwürdig, und ganz gegen die bisherige Annahme streitend, erscheint die fast ganz gleichbleibende Menge des Kohlenoxydgases von der zweiten Gicht an bis zu einer Teufe von 14 Fufs, und wahrscheinlich noch darüber hinaus.

Diese Thatsache scheint zu beweisen, dafs der Sauerstoff der eingeblasenen Luft, bei dem vorhandenen Ueberschufs von glühendem Kohlenstoff, sogleich zu Kohlenoxyd verbrennt, und dafs mithin die niedere Oxydationsstufe bei der Verbrennung gleich ursprünglich so lange gebildet wird, als nicht ein Uebermaafs von Sauerstoff vorhanden ist, um das gebildete Kohlenoxyd zugleich zu Kohlensäure zu verbrennen. Diese Ansicht wird durch den Umstand unterstützt, dafs die meisten einfachen Stoffe, bei ihrer directen Verbrennung, die niederen Verbindungsstufen bilden, und nur dann eine höhere, wenn die niedere selbst verbrennlich und Sauerstoff im Uebermaafs vorhanden ist. Der Phosphor z. B., ein gewifs nicht weniger verbrennlicher Stoff als die Kohle, wird bei geringem Luftzutritt in verbrennliche wasserfreie phosphorige Säure verwandelt, bei gröfserem hingegen sogleich zu Phosphorsäure oxydirt. Arsenik, Schwefel etc. geben bei der directen Verbrennung nur die niederen Oxydationsstufen, weil diese letzteren nicht selbst wieder verbrennlich sind. Das Vorkommen des Wasser-

Digitized by Google

stoffs im Gasgemenge erklärt sich aus einer Wasserzersetzung auf Kosten des reducirten Eisens. Aber nicht nur das Eisen, sondern auch die Kohle bewirkt eine solche Zersetzung. Denn leitet man Wasserdämpfe über glühende Kohlen, so wird nur *freies Wasserstoffgas*, Kohlensäure und Kohlenoxyd gebildet. Da sich an diese bisher gänzlich verkannte Zersetzungserscheinung Betrachtungen knüpfen lassen, aus denen vielleicht neue Vortheile für den practischen Betrieb des Hohofenprocesses hervorgehen könnten, so halte ich es nicht für überflüssig hier die Analyse eines Gasgemenges anzuführen, welches durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen in einem Porcellanrohr erhalten war. Bei dem Versuche, bei welchem die über Chlorcalcium geleiteten Gase unmittelbar im Quecksilbereudiometer aufgefangen waren, wurde zunächst eine Kohle benutzt, wie sie bei der Meilerverkohlung von der besten Qualität erhalten wird:

	Vol.	Temp. Celsius.	Druck. Meter.	Vol. b. 0° C. u. 0m,76
Anfängliches	106,6	14°,5	0,5200	69,29
Nach Absorption der Kohlensäure	90,1	10 ,5	0,4989	56,81
Nach Zulassung von Sauerstoff	201,2	12 ,0	0,6161	156,24
Nach der Verbrennung	129,0	12 ,0	0,5410	86,09
Nach Absorption der Kohlensäure	99,0	11 ,8	0,5060	61,62

1) Volumen der brennbaren Gase	56,81
2) Bei der Verbrennung verschwundener Sauerstoff	37,81
3) Bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure	24,90

Zusammensetzung dem Volume nach:

Kohlensäure	17,94
Kohlenoxyd	20,55
Wasserstoff	53,96
Grubengas	7,55
	100,00.

Da nur gasförmige Stoffe beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen gebildet werden, so mufs sich das Volumen des Sauerstoffs zum Wasserstoff in den Zersetzungsproducten wie im Wasser, d. h. wie 1 : 2 verhalten. Aus der Analyse ergiebt sich aber das Verhältnifs 1 : 2,1 . . . Diese Abweichung ist leicht aus dem Umstande erklärlich, dafs selbst die beste Meilerkohle beim Glühen noch Grubengas ausgiebt, welches natürlich bei dem eben angeführten Versuche entweichen, und das Verhältnifs des Wasserstoffs bedeutend vergröfsern mufste. Läfst man daher diesen Gehalt an Grubengas in dem Gasgemenge unberücksichtigt, so ergiebt sich in der That das Verhältnifs 1 : 1,9 . . .

Um indessen über diesen Gegenstand völlige Gewifsheit zu erhalten, wurde der Versuch mit Kohle wiederholt, welche zuvor eine Zeit lang der Weifsglühhitze ausgesetzt gewesen war:

	Vol.	Temp. Celsius.	Druck. Meter.	Vol. b. 0° C. u. 0m,67
Anfängliches	129,3	14°,7	0,5392	85,56
Nach Absorption der Kohlensäure	111,0	11	0,5206	73,03
Nach Zulassung von Sauerstoff	181,0	11 ,7	0,5818	132,84
Nach der Verbrennung	78,3	12 ,0	0,4884	48,15
Nach Absorption der Kohlensäure	40,8	11,1	0,4473	23,06

1)

1) Volumen der brennbaren Gase	73,03
2) Verschwundener Sauerstoff	36,75
3) Durch Verbrennung gebildete Kohlensäure	25,09

Zusammensetzung dem Volume nach:

Wasserstoff	56,21
Kohlenoxyd	28,96
Kohlensäure	14,63
Grubengas	0,19
	100,00.

Diese Analyse bestätigt daher die eben ausgesprochene Ansicht vollkommen. Das Verhältnifs des Sauerstoffs und Wasserstoffs beträgt in der That in dem Gasgemenge 1 : 1,9 . . .

Sehr auffallend ist es, dafs Kohlensäure und Kohlenoxyd genau in dem Atomenverhältnifs von 2 zu 1 stehen — ein Umstand der indessen auch zufällig seyn kann. Die Analyse beweist zugleich das Irrige der Ansicht, dafs bei der Zersetzung des Wassers durch Kohle Kohlenwasserstoff entstehe. Diese unrichtige, bisher allgemein verbreitete Meinung gehört zu den vielen in der Wissenschaft, welche ursprünglich vielleicht nur als Vermuthung aufgestellt, unvermerkt zur Thatsache gestempelt, als solche in die Lehrbücher mit übergegangen sind. Wenn diese Trennung der Bestandtheile des Wassers und ihre Verbindung zu Kohlensäure und Kohlenoxyd mit einer Wärme-Entwicklung verbunden ist, wie wir es bei den meisten, durch einfache Körper bedingten Zersetzungserscheinungen des Wassers wahrnehmen, so darf man diese Wärme als gewonnen betrachten, und es liefsen sich in diesem Falle erhebliche Vortheile von dem Einleiten eines nicht zu grofsen Dampfstromes in den Kohlensack — *nicht die Form* — mit Wahrscheinlichkeit erwarten, die besonders bei einer Anwendung der Gichtflamme von Wichtigkeit seyn würden, da die Intensität der Wärme durch einen solchen Wasserstoff-

Digitized by Google

gehalt der Hohofengase bedeutend erhöht werden müfste. Fände aber eine solche, die Zersetzungserscheinung des Wassers begleitende Wärme-Entwicklung nicht statt, so würde die erzeugte *Quantität* der Wärme dieselbe bleiben. Denn die Kohle, welche in diesem Falle ohne Temperaturerhöhung mit dem Sauerstoff des Wassers verbrennt, macht ihr Aequivalent Wasserstoff frei, welches nach dem Welter'schen Gesetze gerade die Wärme bei der Verbrennung liefert, welche die direct mit Sauerstoff verbrannte Kohle erzeugt haben würde. Leider bietet die Wissenschaft kein Mittel dar, diese Frage a priori zu entscheiden, und selbst die Erledigung derselben auf experimentellem Wege ist mit grofsen Schwierigkeiten verbunden.

Wie aber auch die erwähnte, in neuerer Zeit vielfach angeregte Frage entschieden werden möge: so viel folgt aus den angeführten Versuchen, dafs Kohlenstoff die Wasserzersetzung in ähnlicher Weise bewirkt, wie Eisen, Zink und die übrigen hierher gehörigen Metalle, ohne selbst mit dem freiwerdenden Wasserstoff eine Verbindung einzugehen.

Fassen wir nun zum Schlusse das Ergebnifs dieser theoretischen Betrachtungen zusammen, so erhalten wir ein deutliches und lehrreiches Bild von den Functionen der einzelnen Theile des Ofenschachtes. Es lassen sich drei Stationen, gleichsam Etagen, darin unterscheiden, in welchen dieser grofse Reductionsprocefs vorbereitet, ausgeführt und vollendet wird.

Die erste ist durch eine copiöse Wasserdampfentwicklung charakterisirt, erstreckt sich bis zu einer Teufe von etwa 4 Fufs unter der obersten Kohlengicht, und versieht die Stelle eines *Röst- und Brennofens*: das freie und chemisch gebundene Wasser der Möllerung und des Brennmaterials entweicht, die thonigen Miner werden gebrennt, zu porösen, die Gichten leichter tragenden Massen vereinigt, und die Trennung der Kohlensäure

Digitized by Google

in der Möllerung, durch die Gegenwart des Wasserdampfs begünstigt, erfolgt.

Der zweite Raum ist durch den über 30 Proc. sich belaufenden *Kohlenoxydgehalt* der hier herrschenden Gase charakterisirt, und erstreckt sich bis in die untersten Teufen der Rast. Man könnte ihn den *Reductionsraum* nennen. Kohlenoxyd, Grubengas und Wasserstoff dringen in die durch obige Röstung geöffneten Poren des Erzes ein, die Reduction zu Eisenoxyduloxyd beginnt, und schreitet vielleicht nach unten bis zur völligen Reduction fort, indem sich noch nicht bei der hier herrschenden Temperatur schmelzbare Kalksilicate bilden.

Der dritte Raum umfafst das Gestell, und entspricht dem *Schmelzofen.* Die Bildung der Schlacke, der geschmolzenen sauren Silicate, beginnt, das Eisen wird vollständig reducirt und gekohlt, bis endlich Schlacke und Metall sich scheiden.

Nach diesen theoretischen Betrachtungen gehe ich zu den Schlüssen über, welche sich aus diesen Untersuchungen für die Praxis ziehen lassen, und zwar zunächst zur Beantwortung der Frage:

I. Auf welche Art lassen sich diese Gase am zweckmäfsigsten ableiten, um als Brennmaterial verwandt zu werden?

Verfolgt man die Zusammensetzung der Gase von den oberen Gichten aus abwärts, so ergiebt sich, dafs man in einer Teufe von etwa 5 bis 7 Fufs das Maximum von verbrennlichen Bestandtheilen erreicht. In höheren Teufen die Gasarten abzuleiten scheint besonders aus dem Grunde verwerflich, weil die erhebliche Menge des hier verflüchtigten Wassers nicht nur die Verbrennung der Gase hindern, sondern auch die mannigfaltigsten Unbequemlichkeiten, bei der speciellen Benutzung derselben, zur Folge haben würde. Was die Ableitung selbst betrifft, so wird *eine bei der angegebenen Teufe im Ofenschacht angebrachte ringförmige Spalte, mit nach*

Digitized by Google

unten gekehrter, etwas über die Mauerung hervorragender, trichterförmiger Ueberdachung, welche in den Ableitungskanal ausliefe, unstreitig diesen Zweck am vollständigsten erfüllen, da die Gase in der Mitte der Gichten nur wenig, an der glatteren Fläche des Kernschachts aber mit bedeutender Gewalt emporströmen. Die Anwendung eines, von oben herab in die Gicht gesenkten Rohres dürfte aus eben diesem Grunde, besonders aber deswegen nicht anwendbar seyn, weil dadurch unter solchen doch mindestens sechszölligen Röhren ein leerer Raum entstehen, und ein ungleiches Niedergehen der Gichten erfolgen würde [1]). Der Widerstand, welchen der emporsteigende Luftstrom in den Kohlengichten erleidet, erzeugt ohne Zweifel eine hinlängliche Pressung, um die Gase durch die geeigneten Kanäle fortzutreiben. Würde aber auch dieser Widerstand zur Forttreibung derselben nicht hinreichen, so liefse sich leicht durch Anbringung eines Schornsteins an dem zur Verwendung der Gase bestimmten Ofen, der beabsichtigte Zweck sehr einfach erreichen. Bei einer solchen Einrichtung wird natürlich ein besonderer Verschluſs der Ofengicht, welcher leicht ein Zurücktreten des Windes aus der Form zur Folge haben könnte, unnöthig.

Die nächste Frage, deren Beantwortung sich aus der gefundenen Zusammensetzung der Gase ergiebt, ist:

II. Der wievielste Theil der im Hohofen erzeugten Wärme ist bei der bisherigen Nichtbenutzung der Gichtgase verloren gegangen?

Dem Welter'schen Gesetze zufolge verhält sich die Menge des in den Gasen als verbrannt enthaltenen Sauerstoffs zu dem für ihre vollständige Verbrennung nöthigen, wie die im Ofen in der Wirklichkeit entwikkelte Wärme zu derjenigen, welche noch durch Verbrennung der entweichenden Gase erhalten werden kann. Wenden wir dieses Gesetz auf das, zur Benutzung als

1) Dieser Umstand ist seither durch die Erfahrung bestätigt worden.

Digitized by Google

am vortheilhaftesten zusammengesetzt befundene Gasgemenge an, so ergiebt sich das nachstehende Resultat:

	Zusammensetzung dem Vol. nach	Vol. d. im Gemenge verbrennt enthaltenen Sauerstoffs.	Vol. d. zur völligen Verbrennung nöthigen Sauerstoff.
Stickstoff	60,94		
Kohlensäure	3,49	3,49	
Kohlenoxyd	32,59	16,29	16,29
Wasserstoff	2,32		1,16
Grubengas	0,66		1,98
	100,00	19,78	19,43.

Da diese Sauerstoffvolumina sich verhalten wie die Wärmemengen, welche durch ihre Verbrennung erhalten werden können, so ergiebt sich aus der Proportion:

$$19{,}78 + 19{,}43 : 19{,}43 = 100 : x = 49{,}55,$$

dafs 49,55 *Procent* [1]), *also ungefähr die Hälfte des Brennmaterials bei dem bisherigen Hohofenprocefs als Kohlenoxydgas gänzlich unbenutzt verloren gegangen ist.*

Die Differenz von etwa 10 Proc., durch welche sich dieses Resultat von dem in meiner früheren, vorläufig mitgetheilten Berechnung unterscheidet, hat ihren Grund darin, dafs dabei die Zusammensetzung der in der obersten Gicht befindlichen Gase zum Grunde gelegt war, und wegen der nicht durch Verbrennung erzeugten, sondern aus dem Kalkstein der Möllerung herrührenden Kohlensäure, einige durchschnittlich angenommene Elemente des Hohofenbetriebes mit in Rechnung gezogen werden mufsten, welche bei der eben befolgten Methode gänzlich aufser Acht gelassen werden konnten. Dieser mithin nicht weniger als 50 Proc. betragende Abgang an Wärme umfafst aber bei weitem noch nicht den ganzen

1) Bei dieser Berechnung ist auf den, aus der Möllerung herrührenden Kohlensäuregehalt keine Rücksicht genommen. Könnte man ihn mit in Rechnung ziehen, so würde das Resultat noch etwas günstiger ausfallen.

Digitized by Google

Wärmeverlust, welcher durch das Entweichen dieser Gase bedingt wird. Denn die Wärme, welche zur Erhitzung derselben erforderlich war, geht ebenfalls verloren. Das dem Ofen dadurch entzogene Wärmequantum läfst sich einer Berechnung unterwerfen, wenn man dabei die Daten des Hohofenbetriebes zu Hülfe nimmt, und die Temperatur der Gichtgase durch einen Versuch bestimmt, wie sich aus der nachfolgenden Betrachtung ergeben wird.

Zu Veckerhagen wird mit einer durchschnittlichen Pressung von 1,1 Par. Fufs geblasen, durch eine 26,5 Par. Lin. im Durchmesser haltende Düse. Aus der Koch'schen von Buff verbesserten Formel:

$$G = 64{,}11\, c\, d^2 \sqrt{\frac{h(0{,}094\, b + h)}{267 + t^0}},$$

worin h den Manometerstand in Pariser Fufsen, c den diesem Stande entsprechenden Ausflufscoëfficienten, nämlich 0,831, b den Barometerstand in Pariser Linien, d den Durchmesser der Düse in Pariser Linien, und endlich t^0 die Temperatur der Gebläseluft in Centesimalgraden bedeutet, ergiebt sich das Gewicht der pro Min. eingeblasenen Luft zu $10^{ko},432$ [1]).

An Kohlen wird nach einer monatlichen Durchschnittszahl $1^{ko},705$ pro Min. verbrannt, welche, einem Versuche zufolge, 0,017 Proc. Asche und 5 Proc. Feuchtigkeit enthalten.

Die Eisengewinnung beträgt, nach einer ähnlichen durchschnittlichen Rechnung, $1^{ko},0218$, bei deren Reduction also $0^{ko},3938$ Sauerstoff, in Verbindung mit Kohle, gasificirt werden. Von der Möllerung wird pro Min. $4^{ko},0314$ durchgeschmolzen. Nun besteht aber diese nach einer genauen Analyse aus:

1) Die Rechnung würde noch schärfer ausgefallen seyn, wenn die Manometermessung näher bei der Düse hätte angestellt werden können.

Digitized by Google

kieselsauren Salzen und Oxyden	83,52
Wasser	13,00
Kohlensäure	3,48
	100,00.

Es entweichen daher pro Min. 0,1411 Kohlensäure aus derselben.

Fassen wir endlich diese Betrachtungen zusammen, so beträgt das Gewicht der der Gicht pro Min. entströmenden Gase an

ausgeblasener atmosphärischer Luft	$10^{ko},432$
an gasificirtem Sauerstoff aus dem Erz	0 ,394
an gasificirter Kohle	1 ,688
an Kohlensäure aus der Möllerung	0 ,141
also im Ganzen	$12^{ko},655$

Der Grad der Genauigkeit dieses Resultates läfst sich durch die Analyse der Hohofengase controliren. In einem Kilogramm derselben sind nämlich, der Analyse zufolge, an Kohlen enthalten:

in der Kohlensäure	0,0150
im Grubengase	0,0076
im Kohlenoxydgase	0,1406
	0,1632.

Daher sind, nach Abzug der, aus der Möllerung entweichenden Kohlensäure, $1^{ko},924$ Kohle in demjenigen Gasgemenge vorhanden, welches pro Min. durch den Schacht streicht. Den Betriebsregistern zufolge werden aber 1,688 Kohle gasificirt. Der Grund dieser verhältnifsmäfsig höchst unbedeutenden Differenz liegt ohne Zweifel in einem durch Zurückprallen bei der Form bewirktem Windverluste, der sich nie ganz vermeiden läfst.

Diese $12^{ko},655$ besitzen, einem später anzuführenden Versuche zufolge, eine Temperatur von $993^{o},5$ C. Nimmt

Digitized by Google

man die specifische Wärme dieser $12^{ko},655$, nach einer ebenfalls später angeführten Berechnung, zu 0,265 an, so würden $12^{ko},655$ Wasser durch diese Wärmemenge auf $0,265 \times 993°,5$ oder $263°,27$ und 1^{ko} Wasser von $0°$ auf $3331°,70$ erhoben werden. Um diese 3331,7 Wärme-Einheiten zu erzeugen, werden $\frac{3331,7}{7050} = 0,4725$ Kohlen erfordert, welche also pro Min. ebenfalls noch unbenutzt verloren gehen. Die ganze Menge der verbrennenden Kohle beträgt aber $1^{ko},688$ pro Min. Daher entspricht die Wärme, welche die erhitzten Gase abführen, noch 28 Procent. Diese Wärme geht indessen nicht völlig verloren, da ein Theil davon noch benutzt wird, um die oberen Gichten, während sie bis zur Tiefe von 5 Fufs niedergehen, auf 993° zu erhitzen und die Feuchtigkeit in der Möllerung zu verdampfen. Der wahre Wärmeverlust würde sich aus einer Temperaturmessung der obersten Gicht ergeben. Allein eine solche ist nicht ausführbar, da die Temperatur der Gichtoberfläche, von einem Aufgeben zum andern, zwischen 0° und 600° variirt. Der wahre Wärmeverlust läfst sich daher genauer durch Rechnung finden, indem man die Wärme-Einheiten ermittelt, welche zur Erhitzung der oberen Gichten und zur Verdampfung des darin enthaltenen Wassers erforderlich sind. Die Masse der Beschickung, welche sich über der Schicht befindet, worin die Temperaturmessung vorgenommen wurde, ist 3 Fufs mächtig, entspricht daher einer Gicht und wiegt $615^{ko},6$. Da in der Minute 0,00132 Gichten niedergehen, so werden $615,6 \times 0,00132$ oder $0^{ko},86$ der Beschickung in dieser Zeit auf 993° C. erhoben, und das darin befindliche Wasser verdampft. Die Wassermenge, welche nach der oben angeführten Analyse in den $0^{ko},86$ beschickten Kohlen enthalten ist, beträgt 0,1118, und um sie zu verdampfen, werden 59,8 Wärme-Einheiten oder 0,0084 Kohlen erfordert. Da die ganze pro Min. verbrannte Kohlenmenge

$1^{ko},688$ beträgt, so ergiebt sich, dafs nur $\frac{1}{4}$ Procent der gesammten, im Ofen entwickelten Wärme zu dieser Verdampfung verwandt wird.

Die Menge der pro Min. niedergehenden, als wasserfrei angenommenen Beschickung beträgt 0,7453, welche daher auf 993° C. erhitzt wird. Nimmt man die specifische Wärme dieser Beschickung zu 0,340 an, so werden $0^{ko},7483$ Wasser durch die zu dieser Temperaturerhöhung von 993° C. erforderliche Wärmemenge auf $993 \times 0,34 = 337°,6$ oder 1^{ko} Wasser auf 252°,6 erhoben. Zur Erzeugung dieser 252,6 Wärme-Einheiten werden aber $\frac{252,6}{7050} = 0^{ko},0358$ Kohlen erfordert, welche nach der Proportion:

$$1,688 : 0,0358 = 100 : x$$

2,12 Proc. der gesammten Wärme entsprechen. Zieht man nun endlich diese, bei der Austrocknung und Erhitzung der obersten Gicht aufgehende Wärmemenge von der, in einer Tiefe von 5 Fufs mit den Gasen entweichenden ab, so ergiebt sich die Thatsache, *dafs* 25,4 *Proc. des Brennmaterials dadurch verloren gehen, dafs die daraus entwickelte Wärme mit den erhitzten Gasen aus der Gicht entweicht. Zugleich folgt aber ferner noch daraus, dafs bei dem bisherigen Hohofenprocefs im Ganzen nicht weniger als* 75 *Procent, also ungefähr* $\frac{3}{4}$ *des ursprünglichen Brennmaterials gänzlich verloren gegangen ist.*

So überraschend auch ein solcher Wärmeverlust auf den ersten Blick erscheint, so ist er doch bei näherer Betrachtung leicht erklärlich, wenn man das grofse Quantum der im Ofen entwickelten Wärme mit dem geringen Effecte vergleicht, der bei der Reduction und Schmelzung des Eisens, so wie der Schlacke erzielt wird.

Um sich in dieser Beziehung ein richtiges Urtheil zu bilden, ist es nicht uninteressant den Wärmeverbrauch in den verschiedenen Teufen des Ofens experimentiv zu

Digitized by Google

bestimmen. Nehmen wir mit Dumas an, dafs die Temperatur des Ofens in und dicht über dem Gestell 2000° C. betrage, so mufs die pro Min. durchgeschmolzene, $0^{k°},00132$ betragende Beschickung auf diese Temperatur erhoben werden. Im »Trocken- und Brenn-Raum« hat sie aber schon die Temperatur 1000° erreicht, und bedurfte zu dieser Erhitzung, wie wir gesehen haben, 2,6 Proc. des gesammten Brennmaterials. Um die doppelte Temperatur zu erlangen, mufs sie noch eben so viel Wärme aufnehmen, als sie schon besitzt, wenn man die zur Bildung der Gase bei der Reduction nöthige Wärme der zur Verdampfung des Wassers in den oberen Gichten erforderlichen gleich setzt, welche Annahme unstreitig noch etwas zu gering ist. Bei der Reduction des Erzes werden ferner, den früheren Betrachtungen zufolge, durch Bildung von Kohlenoxyd pro Min. 0,0301 Kohle gasificirt, welche 1,7 Proc. des gesammten Brennmaterials entsprechen. Die gesammte Consumption des Brennmaterials im »Reductionsraume« des Ofenschachts beträgt daher nur 4,3 Proc. vom ganzen, und die noch übrigen 18,6 Proc. Wärme werden daher im Gestell zur Schmelzung des Eisens und der Schlacke verwandt. Fassen wir nun die erhaltenen Resultate zusammen, so erhalten wir die nachstehende Uebersicht des Wärmeverbrauchs in den einzelnen Theilen des Ofenschachts, die gesammte, aus dem Brennmaterial erhaltene Wärme = 100 gesetzt:

Wärmeverlust an der Gicht	75,0 Proc.
Wärmebedarf im »Brenn- und Trocken-Raum«	2,1 -
Wärmebedarf im »Reductionsraum«	4,3 -
Wärmebedarf im »Schmelzraum«	18,6 -
	100,0 Proc.

Gehen wir nun zur Beantwortung der wichtigsten Frage über:

III. Zu welchen Zwecken lassen sich die Gichtgase am vortheilhaftesten benutzen?

Digitized by Google

Wenn wir das Kohlenquantum, welches mit den Gichtgasen bisher verloren gegangen ist, als ein bei der Eisengewinnung fallendes Nebenproduct betrachten, so wird es durch die allgemeinen Principien eines rationellen Fabrikationsbetriebes geboten, ein solches Nebenproduct bei der Hauptfabrikation, so weit es möglich ist, wieder zu Gute zu machen. Schliefsen wir daher jede ferner liegende Verwendung aus, und beschränken wir uns zunächst auf den Eisenhüttenprocefs selbst, so dürfen wir hoffen die Gase benutzen zu können:

1) zum Graueisen- und Rohstahleisen-Schmelzen;
2) zur Feuerung das Gebläse treibender Dampfmaschinen;
3) zur Production der für den Ofen nöthigen Kohlen.

Wenden wir uns daher zunächst zu den Betrachtungen:

1) Ueber die Benutzung der Gichtgase zum Eisenschmelzen.

Wenn man von dem Umstande ausgeht, dafs im Veckerhagener Hohofen 5244 Pfund Kohlen in 24 Stunden verbrennt werden, und dafs, der früheren Betrachtung zufolge, $\frac{3}{4}$, also 3933 Pfund davon bisher mit den Gichtgasen verloren gegangen sind, so ergiebt sich leicht die Menge des Eisens, welche sich durch dieses verlorene Brennmaterial würde schmelzen lassen. Beim Flammofenbetriebe werden nämlich zu Veckerhagen auf 100 Pfund Eisen 40,19 Pfund lufttrocknes Holz erfordert. Nähme man selbst an, dafs der ganze Kohlengehalt dieses Holzes realisirt werden könnte, so würde dasselbe einem Kohlenquantum von 15,46 Pfund gleich kommen. Durch diefs mit den Gichtgasen verlorene Brennmaterial würden daher nicht weniger als 254 Centner Eisen in 24 Stunden geschmolzen werden können.

Allein die Möglichkeit einer solchen Benutzung der Gase zum Flammofenbetrieb hängt nicht sowohl von der Quantität der vorhandenen Wärme, als vielmehr von

Digitized by Google

ihrer Intensität ab. Denn steigt die Temperatur der durch die Gichtgase erzeugten Flamme nicht um ein Erhebliches über den Schmelzpunkt des grauen Eisens, d. h. über 1200°, so ist sie, wie grofs auch das erzeugte *Wärmequantum* seyn mag, für diesen Zweck völlig unbrauchbar. Wir müssen daher zunächst die Temperatur bestimmen, welche die Flamme des brennenden Gasgemenges besitzt. Sie läfst sich aus der Zusammensetzung des Gases selbst, wie folgt, berechnen:

	Zusammensetzung dem Vol. nach	Zusammensetzung dem Gew. nach.	Gewicht des zum Verbr. nöthigen Sauerstoffs.	
Stickstoff	60,94	0,6090		
Kohlensäure	3,49	0,0545		
Kohlenoxyd	32,59	0,3246	0,1844	
Wasserstoff	2,32	0,0016	0,0128	
Kohlenwasserstoff	1,80	0,0103	0,0406	
	100,00	1,0000	0,2378	entspricht
			1,0206	atm. Luft.

Ein Kilogramm der brennenden Gase giebt, nach der zur Verbrennung nöthigen Menge Sauerstoff berechnet, 640,86 Wärme-Einheiten. Diese Wärmemenge wird im Momente ihrer Entstehung einem 2,0206 Theile betragendem Gasquantum mitgetheilt, das aus den Verbrennungsproducten jenes Gases und dieser $1^{ko},0206$ Luft besteht. Wäre diese Wärme einem gleichen Gewichte oder 2,0206 Theilen Wasser zugeführt, so würde dieses dadurch auf 317°,26 erhitzt seyn. Da nun die Temperaturen, auf welche gleiche Gewichte verschiedener Körper durch dasselbe Wärmequantum erhoben werden, umgekehrt ihren respectiven specifischen Wärmen proportional sind, so erhält man die Temperatur des brennenden Gasgemenges, wenn man die oben gefundene Zahl 317°,2 durch die specifische Wärme der gebildeten Verbrennungsproducte dividirt. Ermitteln wir daher zunächst die speci-

Digitized by Google

fische Wärme des verbrannten Gasgemenges, welches, nach der Analyse berechnet, dem Gewichte nach besteht aus:

Stickstoff	0,6888;	diesem entspr. als Theil d. spec. Wärme	0,1883
Kohlensäure	0,2928	- - - - - - - -	0,0647
Wasserdampf	0,0184	- - - - - - - -	0,0156
	1,0000 Th. d. Gasgem. hat dah. eine spec. Wärme		0,2686 [1]).

Die Temperatur, welche die erkalteten Gase im günstigsten Falle bei der Verbrennung mit kalter Luft erreichen können, ist daher $\frac{317,2}{0,2686}$ oder 1180° C. Da das Roheisen, nach Pouillet, erst bei 1200° C. flüssig wird, so ergiebt sich aus den bisherigen Betrachtungen, *dafs die erkalteten, mit kalter Luft verbrennten Hohofengase nicht zum Eisenschmelzen benutzt werden können.*

Da jetzt fast allgemein beim Hohofenbetriebe die erhitzte Gebläseluft eingeführt ist, so entsteht zunächst die Frage, ob durch Verbrennung dieser Gase mit erhitzter Luft die Intensität der Wärme bis zum Schmelzpunkte des Eisens gesteigert werden könne. Nehmen wir an, dafs die zur Verbrennung von 1^{ko} Gas nöthigen 1^{ko},0206 Wind vorgängig auf 200° C. erhitzt worden, wie es gewöhnlich der Fall ist, so sind zu diesem Zwecke 54,78 Wärme-Einheiten erforderlich; denn wenn 1^{ko},0206 Luft auf 200° erwärmt werden, so erleidet dieselbe Menge Wasser durch diese Wärmemenge eine Temperaturerhöhung von 200×0,2669 oder 53°,38 C., und 1^{ko} Wasser wird dadurch auf 1,0206×53,38 oder 54°,78 C. erhitzt. 1^{ko} des verbrannten Gasgemenges, dessen specifische Wärme 0,2686 beträgt, erleidet daher eine Tem-

1) Bei dieser Berechnung sind die Bestimmungen von Laroche und Bérard zum Grunde gelegt, bei welchen die latente Wärme der Gase mit der specifischen zugleich gemessen wurde. Eine Correction der ersteren war daher hier unnöthig.

Digitized by Google

peraturerhöhung durch diese 54,78 Wärme-Einheiten, welche gleich ist $\frac{54,78}{0,2686}$. Die Temperaturerhöhung des gesammten, $2^{ko},0206$ ausmachenden Gasgemenges wird daher $\frac{54,78}{0,2686 \times 2,0206}$ oder $100^{o},9$ C. betragen. Bei Anwendung der erhitzten Luft ist daher die Temperatur des brennenden Gases 100,9 + 1180 oder $1280^{o},9$ C., woraus abermals folgt, *daſs die kalten, mit erhitzter Gebläseluft verbrannten Hohofengase ebenfalls nicht zum Eisenschmelzen benutzt werden können, weil die Temperatur unter den günstigsten Umständen nur* 80° *C. über den Schmelzpunkt des Eisens steigt* [1]).

Die letzte und wichtigste Frage, welche endlich noch der Beantwortung vorliegt, ist die: Ob durch die Verbrennung der Gase, in dem glühenden Zustande, wie sie dem Ofenschacht entströmen, die zum Eisenschmelzen nöthige Temperatur erreicht werden könne.

Um diese Frage zu entscheiden, ist es nothwendig gewesen, eine Temperaturmessung der in einer Tiefe von 5 Fuſs im Ofenschacht vorkommenden Gase anzustellen, die am 12. Nov. zu Veckerhagen vorgenommen worden ist. Ich habe mich dabei einer Methode bedient, die mit gehöriger Umsicht ausgeführt, einen hinlänglichen Grad von Genauigkeit gestattet, und die ihrer Einfachheit wegen jedem anderen *practischen* Verfahren zur Bestimmung solcher hohen Temperaturen vorgezogen zu werden verdient. Es wurde nämlich ein 142,3 Grm. wiegender, zwei Zoll breiter Kupferstreifen, von der

1) Dieses Resultat ist seitdem durch einen, zu Veckerhagen angestellten Versuch bestätigt worden, bei welchem die durch ein 6zölliges, senkrecht 7 Fuſs tief in den Ofenschacht gesenktes Rohr gegen 60 Fuſs weit fortgeführten und mit erhitzter Luft in einem kleinen Flammofen verbrannten kalten Gase eine Schmelzung des Eisens bewirkten, wobei dasselbe indessen nicht den nöthigen Grad der Flüssigkeit erlangte, um abgestochen werden zu können.

Dicke eines Kartenblatts dazu benutzt, welcher spiralförmig dicht aufeinandergewunden und an einem langen geglühten Clavierdraht befestigt war. Die grofse Oberfläche, welche ein solcher aufgewundener Streifen darbietet, bewirkt, dafs wenn man ihn, selbst in glühendem Zustande, in kaltes Wasser einsenkt, in weniger als 30 Secunden eine völlige Ausgleichung der Temperaturen stattfindet. Taucht man diese Rolle bei verschiedenen Erhitzungen in dieselbe Menge kalten Wassers unter denselben Umständen ein, so wird sich die Wärmezunahme der Flüssigkeit wie die Temperatur der abgekühlten Rolle verhalten. Hat man aber die Wärmezunahme des Wassers für eine niedere, mit dem Thermometer mefsbare Temperatur der Rolle bestimmt, so läfst sich jede andere höhere Temperatur derselben aus der Wärmezunahme des Wassers durch eine einfache Proportion finden, wenn man, was ohne erheblichen Fehler geschehen kann, die geringe Zunahme der Wärmecapacität des Kupfers bei höheren Temperaturen vernachlässigt. Die Abkühlung der Rolle geschah in einem dünnen Glaskolben, der bis zu $\frac{2}{3}$ mit 714 Grm. Wasser angefüllt, und dessen Abkühlung an der Luft bei verschiedenen Temperaturdifferenzen vorher genau ermittelt war. Das bei dem Versuche benutzte Thermometer hatte einen Umfang von 40°, und gestattete noch eine Ablesung von $\frac{1}{100}$ Grad der Centesimalskale.

Um zunächst eine Fundamentalbestimmung zu erhalten, wurde die Rolle in einem Chlorzinkbade der constanten Temperatur von 200° eine halbe Stunde lang ausgesetzt, und dann schnell im Wasser abgekühlt, dessen Temperatur dadurch von 12°,46 C. auf 15,24 erhöht wurde. Die Dauer des Versuchs betrug 1 Minute, die mittlere Temperaturdifferenz der Luft und des Wassers 1°,26 C., und der Wärmeverlust des Wassers während des Versuchs 0°,02. Eine Wärmezunahme des Wassers von 2°,78 C. entsprach daher 200° C. Um nun die

Digitized by Google

Temperatur des Hohofens in einer Entfernung von 5 Fufs unter der Gicht zu ermitteln, wurde ein eisernes Rohr bis zu dieser Tiefe mit den Gichten niedergelassen, darauf mit einer Zange oben befestigt, und die Kupferrolle in dasselbe eingesenkt. Als sie nach halbstündigem Verweilen in diesem Rohre in dem Wasser abgelöscht wurde, stieg die Temperatur desselben von 10°,7 auf 24°,41. Die Dauer des Versuchs betrug 1', die mittlere Temperaturdifferenz der Luft und des Wassers 8°, und die Abkühlung 0,1. Daraus ergiebt sich die Temperaturerhöhung des Wassers zu 13°,81. Aus der Proportion:

$$2{,}78 : 13{,}81 = 200 : x$$

folgt daher, dafs die Temperatur des Ofens in einer Tiefe von 5 Fufs 993°,5 beträgt. Diese Zahl dürfte bei der Genauigkeit des Versuchs der Wahrheit sehr nahe kommen. Jedenfalls kann die Temperatur nicht niedriger seyn als die gefundene, da die sämmtlichen Beobachtungsfehler verringernd auf jene Zahl einwirkten. Zu bemerken ist ferner, dafs wegen des Offenhaltens des Gichtdeckels die Temperatur des Windes bei dem Versuche bis auf 110° gesunken war, woraus sich schliefsen läfst, dafs bei gewöhnlichem Gange des Ofens die Hitze an jenem Punkte ohne Zweifel mehr als 1000° beträgt. Um den Einfluſs dieser Temperatur auf die Erhitzung der brennenden Gase zu bestimmen, müssen wir zunächst abermals ihre Wärmecapacität ermitteln:

Stickstoff	0,6090	liefert	als	Theil	der	specif.	Wärme	0,1665
Kohlensäure	0,0545	-	-	-	-	-	-	0,0120
Kohlenoxyd	0,3246	-	-	-	-	-	-	0,0769
Wasserstoff	0,0016	-	-	-	-	-	-	0,0053
Kohlenwasserstoff	0,0103	-	-	-	-	-	-	0,0043
								1,000 des Gasgem. besitzt dah. eine spec. Wärme 0,2650.

Um 1^{ko} der Gase auf die Temperatur 1000° zu erheben, werden mithin 1000×0,265 oder 265 Wärme-Ein-

Einheiten erfordert. Diese vertheilen sich auf das $2^{ko},0206$ betragende Gasquantum der Verbrennungsproducte, welche, wenn sie aus Wasser beständen, eine Temperaturerhöhung von $\frac{265}{2,0206} = 131°,1$ dadurch erleiden würden. Da nun die Wärmecapacität der Verbrennungsproducte 0,2686 beträgt, so beläuft sich der Zuwachs an Wärme, welchen die Flamme durch die ursprüngliche höhere Temperatur der sie bildenden Gase erleidet auf $\frac{131°,1}{0,2686}$ oder 488°. Bei der Verbrennung mit kalter Luft erreichen daher die erhitzt aus der Gicht strömenden verbrennenden Gase eine Temperatur von 1668°, die durch Anwendung von erhitzter Gebläseluft auf 1769° noch gesteigert werden kann. Als Endresultat dieser Untersuchung ergiebt sich daher die Thatsache, *dafs die Hohofengase bei der Temperatur, bei welcher sie dem Schacht entströmen, mit kalter, besonders aber mit erhitzter Luft verbrannt, sich zum Eisenschmelzen sehr gut eignen.*

Erlauben es die Raumverhältnisse des Hohofens nicht, solche Gasöfen, wie man sie nennen könnte, am oberen Theile der Rauchmauer anzubringen, so wird man doch noch sehr bedeutende Vortheile dadurch erlangen können, dafs man die Gase durch Röhrenleitungen in den herkömmlichen, zum Eisenschmelzen bestimmten Flammofen leitet und mit dem üblichen Brennmaterial verbrennt. Eine geringe Menge des letzteren wird in diesem Falle hinreichen, um den Gasen die zum Eisenschmelzen nöthige Temperatur wieder zu ertheilen, wenn sie solche bei ihrer Fortleitung verloren.

Nicht minder grofse Vortheile, als die eben erwähnten, darf man ferner erwarten:

Digitized by Google

2) Von der Anwendung der Gichtgase, um dadurch bei dem Betriebe des Gebläses die nöthige Wasserkraft durch Dampfkraft zu ersetzen.

Ein Hohofen von der Gröfse des Veckerhagener bedarf zum Betriebe des Gebläses ungefähr zweier Pferdekräfte. Es erfordert aber eine dieser Kraft entsprechende Henschel'sche Dampfmaschine stündlich zu ihrer Feuerung, 35 Pfund Buchenholz. Nehmen wir selbst an, dafs der ganze im Holze enthaltene Kohlengehalt bei der Verbrennung realisirt werden könnte, so entsprechen diese 35 Pfund Holz 13 Pfund Kohlen. Nun aber werden, den früheren Angaben zufolge, 218,5 Pfund stündlich im Hohofen verbrannt. $\frac{3}{4}$ davon, oder 163,8 Pfund, gehen bei dem jetzigen Hohofenbetriebe verloren; 13 ist aber nahe der 12te Theil von 163,8. Es ergiebt sich daher aus dieser Betrachtung, *dafs höchstens* $\frac{1}{12}$ *des bisher verlorenen Brennmaterials eine Dampfkraft zu erzeugen im Stande ist, welche zum Betriebe des Hohofengebläses hinreicht.*

Es läfst sich mit Bestimmtheit voraussehen, dafs eine noch weit geringere Menge des Brennmaterials für den beabsichtigten Zweck genügen werde, da, was nie in der Wirklichkeit stattfindet, der ganze Kohlengehalt des Holzes bei der Verbrennung als wirksam angenommen worden ist, das in den Hohofengasen hingegen enthaltene Brennmaterial, in einer Form sich befindet, in der es sich besser als irgend ein bisher angewandtes zur Feuerung von Dampfapparaten eignet.

Die Vortheile, welche dem Eisenhüttenwesen aus dieser letzteren Anwendung der Gichtgase erwachsen werden, dürften sehr erheblich seyn, indem dadurch die Anlage der Hohöfen nicht mehr an das Vorkommen von Gefällen gebunden bleibt.

Was endlich die Benutzung der Gichtflamme zur Production des für den Hohofen selbst nöthigen Kohlenbedarfs anbelangt, so hat sich nicht nur die Möglichkeit,

sondern auch der grofse practische Werth einer solchen Anwendung bereits in der Erfahrung bewährt. Wie hoch sich aber die dadurch erlangten Vortheile belaufen und in welchem Verhältnisse sie zu dem bereits angeführten stehen, erfordert eine neue Experimentaluntersuchung, welche zweckmäfsiger den Gegenstand einer besonderen Arbeit ausmachen wird.

II. *Ueber das Phänomen der Contraction bei der Bewegung flüssiger Körper durch enge Oeffnungen der Gefäfse; von H. Buff.*

Die Wassermenge, welche durch Oeffnungen in dünnen Wänden wirklich ausströmt, ist bekanntlich um ein Beträchtliches geringer als die nach der beobachteten Geschwindigkeit berechnete Ausflufsmenge, und man ist längst darüber einig, dafs diese Verminderung mit den innerhalb der Oeffnung stattfindenden Seitenbewegungen, welche sich in einem Glasgefäfse rings um die Oeffnung herum so leicht beobachten lassen, in Zusammenhang stehe.

Gewöhnlich denkt man sich, dafs durch diese Seitenbewegungen die äufseren Fäden des ausfliefsenden Strahls von der mit seiner Axe parallelen Richtung abgelenkt werden, und dafs dadurch die sogenannte *contractio venae* entstehe. Die Seitenbewegungen selbst aber leitet man von dem Umstande her, dafs der Druck, welcher die Ursache der Ausflufsgeschwindigkeit ist, sich von allen Richtungen nach der Oeffnung hin fortpflanze. Diese Ansicht beruht offenbar auf einer unrichtigen Anwendung des hydrostatischen Gesetzes; denn von aller Bewegung, welche die Wassertheilchen innerhalb der Oeffnung zu erlangen vermögen, wird ihnen für die Aus-

Digitized by Google

flufsgeschwindigkeit nur diejenige zu Gute kommen, welche sie in der auf der Fläche der Oeffnung winkelrechten Richtung gewonnen haben; von dieser kann aber auch, unter Voraussetzung vollkommener Flüssigkeit, nichts verloren gehen.

Ueberhaupt kann im Augenblick des Ausflusses die Richtung der äufseren (von der Mitte entfernteren) Wasserfäden keine andere seyn, als die der inneren, nämlich eine mit der Axe des Strahls parallele (es müfsten denn einige Wassertheile einen stärkeren Druck als andere auszuhalten haben, was mit dem hydrostatischen Gesetze in directem Widerspruch steht). Die Contraction mufs folglich darin ihren Grund haben, dafs die Geschwindigkeit der Bewegung von der Mitte der Oeffnung nach dem Rande hin allmälig abnimmt.

Um das, was bei dem Ausfluſs des Wassers durch enge Oeffnungen vorgeht, mit gröfserer Vorsicht verfolgen zu können, denke man sich zuerst eine cylindrische Wassersäule von festen Wänden umgeben. In dem Augenblicke, da diese Säule frei beweglich wird, wirkt zwar auf den obersten Querschnitt derselben von oben der ganze Atmosphärendruck, von unten nur der um die Höhe der Säule verminderte Atmosphärendruck; allein alle unteren Schichten verhalten sich, wie man leicht sieht, auf gleiche Weise, oder alle Schichten werden zugleich durch denselben Druck beschleunigt. Die Wassersäule mufs daher gleichzeitig an allen Punkten einerlei Geschwindigkeit annehmen.

In einem weiten Gefäfse mit enger Oeffnung kann die ganze flüssige Masse, mit Ausnahme der in der Nähe der Oeffnung befindlichen Theile, als ruhend angesehen werden. Die nach einander ausströmenden Theile (Schichten) beginnen also nicht, wie in dem vorhergehenden Falle, zugleich ihre Bewegung; vielmehr haben die vordersten, eben aus der Oeffnung tretenden, bereits das Maximum der Geschwindigkeit erreicht, in dem Augen-

Digitized by Google

blicke da die hintersten erst aus dem Zustande der Ruhe getreten sind. Die nothwendige Folge ist ein Zerreifsen der auf einander folgenden Schichten. Die hierdurch entstehenden Lücken werden aber von den benachbarten Theilen ausgefüllt, und so entsteht die Seitenbewegung.

Man stelle sich nun einen Wasserstrahl vor, winkelrecht auf der Fläche der Oeffnung. Die vorderste Schicht desselben habe eben die Geschwindigkeit $\sqrt{4gh}$ erreicht, die hinterste eben die Bewegung begonnen, die Seitenwand des Strahls sey aber fest, dergestalt, dafs die durch das Zerreifsen der Schichten entstandene Lükken durch Seitenbewegung nicht ausgefüllt werden können, so würde die Ausflufsmenge, wie diefs in der Natur der gleichförmig beschleunigten Bewegung liegt, $ft\sqrt{gh}$ betragen müssen. Allein die angedeutete Voraussetzung findet nicht statt, die Lücken, welche zwischen den verschiedenen Schichten wegen ihrer ungleichen Geschwindigkeit entstehen, werden beständig von seitwärts zugeführtem Wasser ausgefüllt; so folgt nothwendig, dafs die von allen Seiten zuströmenden Wasserfäden, indem sie mit den äufsersten Fäden des Strahls zusammenstofsen, diesen eine Richtung mehr nach der Axe des Strahls ertheilen, ohne übrigens deren, mit dieser Axe parallele Geschwindigkeit im Geringsten zu verändern. Da diese Wirkung bis zu der Ausmündung fortdauert, so werden die äufseren Fäden des Strahls allmälig nach dem Kerne desselben versetzt, ohne dafs dadurch die Gesammtsumme ihrer Bewegung eine Aenderung erleidet.

Während also die Ausflufsgeschwindigkeit wegen der durch die continuirliche Ausfüllung der Lücken möglich gewordenen stetigen Fortpflanzung des Drucks in der That auf $c=\sqrt{4gh}$ steigt, kann gleichwohl die Ausflufsmenge nur $M=ft\sqrt{gh}$, wie nach der früheren Voraus-

setzung, betragen; denn durch den Druck lothrecht auf die Axe des Strahls konnte keine Bewegung gleichlaufend der Axe, d. h. keine Ausflufsgeschwindigkeit, entstehen.

Allein indem die äufseren Fäden des Strahls durch den Seitendruck mehr und mehr nach der Mitte gedrängt werden, müssen die sie umgebenden und im Sinne der Ausflufsgeschwindigkeit noch ruhenden Wassertheile allmälig ihre Stelle einnehmen, gelangen dadurch in die Fläche der Oeffnung, und werden dem auf dieselbe lothrecht wirkenden beständigen Drucke ausgesetzt. Sie erhalten dadurch eine Bewegung parallel mit der Axe des Strahls, die jedoch niemals die Geschwindigkeit des Kernstrahls $c=\sqrt{4gh}$ erreichen kann, weil die bewegende Kraft später in Wirksamkeit tritt.

Der mittlere Strahl, dessen Geschwindigkeit $c=\sqrt{4gh}$, ist demnach von Wasserfäden rings umgeben, deren Geschwindigkeit nach dem Rande der Oeffnung hin, in dem Maafse als sie der Einwirkung des Wasserdrucks später ausgesetzt wurden, allmälig von c bis zu 0 sich vermindert. Hierin liegt der Grund von der eigenthümlichen Form des ausfliefsenden Strahls.

Um zu bestimmen, wie viel der äufsere Theil des Strahls zu der Ausflufsmenge beiträgt, hat man sich zu erinnern, dafs diejenige des inneren Theils $f\sqrt{gh}$ bei der Geschwindigkeit $c=\sqrt{4gh}$ beträgt. Dieser innere Theil besitzt folglich den Querschnitt $\frac{f}{2}$ und den Durchmesser $\frac{d}{\sqrt{2}}$. Hieraus ergiebt sich die Dicke des äufseren Ringes $\frac{d-\frac{d}{\sqrt{2}}}{2}=d\frac{2-\sqrt{2}}{2.2}$.

Die durch diesen Ring während einer Secunde ausgeströmte Wassermenge ist gleich dem kubischen Inhalte

Digitized by Google

eines Raums, der durch Rotation eines rechtwinklichen Dreiecks $\left(\text{von der Höhe } \sqrt{4gh} \text{ und der Basis } d\frac{2-\sqrt{2}}{2.2}\right)$ um die Peripherie des Kernstrahls, erzeugt wird. Der Inhalt dieses Dreiecks ist $\frac{(2-\sqrt{2})d\sqrt{4gh}}{2.2.2}$.

Der Abstand seines Schwerpunktes vom Mittelpunkte der Oeffnung:

$$\frac{d}{2\sqrt{2}}+\frac{(2-\sqrt{2})d}{3.2.2}=d\,\frac{1+\sqrt{2}}{2.3},$$

folglich der kubische Inhalt selbst:

$$\frac{(2-\sqrt{2})d\sqrt{4gh}}{2.2.2}\times\frac{(1+\sqrt{2})2\pi d}{2.3}=0{,}2357f\sqrt{4gh}.$$

Durch den mittleren Theil der Oeffnung fliefst in derselben Zeit die Wassermenge $f\sqrt{gh}=0{,}50f\sqrt{4gh}$.

Die ganze Ausflufsmenge durch eine Oeffnung in dünner Wandfläche wird also, unter der Voraussetzung, dafs keine Hindernisse sich der Bewegung entgegensetzen, betragen:

$$M=0{,}74f\sqrt{4gh}.$$

Der Grund, warum auch unter den günstigsten Umständen nicht mehr ausfliefsen kann, liegt folglich nicht in einem eigenthümlichen, durch die Contraction erzeugten Widerstande, sondern darin, dafs das Wasser im Behälter nicht zugleich die Bewegung beginnen kann, vielmehr nur nach und nach aus der Ruhe zu der bei der Oeffnung wahrzunehmenden Geschwindigkeit überzugehen vermag.

Diese berechnete Ausflufsmenge wird durch die hydraulischen Hindernisse: unvollkommene Flüssigkeit, Reibung der Wassertheile an einander und an den Gefäfswänden, Widerstand der Luft, noch beträchtlich vermindert, daher man durch directes Messen stets weniger gefunden hat. Die Versuche, welche zur Bestimmung der wirklichen Ausflufsmenge zu verschiedenen Zeiten unter-

Digitized by Google

nommen wurden, haben jedoch zu ziemlich ungleichen Resultaten geführt, welche zwischen 0,58 bis 0,70 statt $0{,}74\sqrt{4gh}$ schwanken. (Man vergleiche Gehler's phys. Wörterbuch, neue Bearbeitung, Bd. V, Art. Hydrodynamik.)

Ich entschlofs mich daher diese Frage, mit Rücksicht auf die vorher entwickelte Theorie, einer neuen Untersuchung zu unterwerfen.

Durch einige vorläufige Versuche überzeugte ich mich bald, dafs der Ausflufs bei constant erhaltenem Wasserdrucke nicht leicht zu genauen Resultaten führen kann, weil die durch den Zufluſs bewirkte unregelmäfsige Bewegung im Gefäfse auf die Bildung eines gleichförmig ausfliefsenden Strahls störend einwirkt, und die Ausflufsmenge bald mehr, bald weniger vermindert. Ich zog daher vor diese letztere bei abnehmendem Niveau zu messen.

Zu dem Ende wurde ein Blechkasten von 40 Par. Zoll Höhe seinem Inhalte nach genau gemessen, indem man ihn mittelst eines sehr genau graduirten Glasgefäfses nach und nach anfüllte, die Zunahme aber an einer getheilten Glasröhre von $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, die mit dem inneren Raume communicirte, beobachtete. Da jedesmal eine gleiche Menge Wasser, nämlich 1500 C.C. zugesetzt wurde, so mufsten die Differenzen des beobachteten Ansteigens im Glasrohre anzeigen, bis zu welchem Grade der Blechkasten als cylindrisch angesehen werden durfte.

Inhalt d. Kastens. Litre.	Beobacht. Höhen am Glasrohr.	*D. D.*	Querschnitt des Kastens. Quadratlinien.
0	6‴	0	
1,5	39 ,5	33,5	3900,6
3,0	72 ,8	33,3	3924
4,5	105 ,8	33,0	3959,6
6,0	138 ,9	33,1	3947,7

Inhalt d. Kastens. Litre.	Beobacht. Höhen am Glasrohr.	*D. D.*	Querschnitt des Kastens. Quadratlinien.
7,5	172‴,3	33,4	3912
9,0	205 ,1	32,8	3984
10,5	238 ,4	33,3	3924
12,0	271 ,5	33,1	3947,7
13,5	305 ,3	33,8	3866
15,0	338 ,45	33,15	3946
16,5	371 ,0	32,55	4014
18,0	404 ,0	33,0	3959,6
19,5	436 ,6	32,6	4008
21,0	469 ,2	32,6	4008

Man sieht, dafs der Kasten zwar nicht genau cylindrisch war, dafs jedoch die Abweichung auf die Höhe von 5 bis 6 Zoll hin überall unmerklich war.

An der einen Seite des Kastens, unten, konnten verschiedene Oeffnungen in dünner Platte angeschraubt werden [1]), in der Art, dafs das Wasser unmittelbar (also ohne vorher irgend eine Contraction zu erleiden) zu derselben gelangte. Eine genaue Beobachtung zeigte, dafs wenn die getheilte Glasröhre lothrecht stand, ihr Nullpunkt 0,8 Par. Lin. über dem Mittelpunkte der Oeffnung sich befand. Zu den beobachteten Druckhöhen ist also jedesmal 0‴,8 hinzuzufügen.

Der Kasten wurde, während man die Oeffnung mit dem Finger zuhielt, mit Wasser bis oben angefüllt. Dann liefs man auslaufen, und begann die Secunden von dem Augenblicke an zu zählen, da die sinkende Wassersäule den Theilstrich 38″ erreichte. Um diesen Punkt genau genug treffen zu können, war hinter dem Glasrohr ein Spiegelstreifen angebracht, der gestattete den Theilstrich

1) Die hierzu gewählten Oeffnungen sind dieselben deren ich mich bei meinen Versuchen über die Ausströmungsgesetze der Luft bediente, und deren Durchmesser ich als sehr genau bekannt ansehen durfte. Der innere Rand jeder dieser Oeffnungen bildet eine scharfe Schneide.

Digitized by Google

doppelt zu sehen. Das Auge wurde nun so gehalten, dafs der Theilstrich und sein Bild in dieselbe gerade Linie fielen, die Secunden gezählt, und der Moment erfafst, da der sinkende Meniskus der Wassersäule diese Linie durchschnitt. Auf diese Weise wurde es möglich selbst Zwischentheile von Secunden noch beiläufig zu schätzen.

Ganz auf dieselbe Art wurden auch die folgenden niederen Druckhöhen mit der Zeit verglichen.

Die Resultate finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt; μ bedeutet den Ausflufscoëfficienten; die den verschiedenen Druckhöhen entsprechenden Werthe desselben sind mit Hülfe der Formel

$$\mu = \frac{F(\sqrt{h} - \sqrt{h'})}{tf\sqrt{g}}$$

berechnet worden.

Die Temperatur während der Dauer der Versuche betrug 17° C. Man suchte die des Wassers mit derjenigen der Luft möglichst gleich zu erhalten.

Ausflufsöffnung von 4,848 Par. Lin. Durchmesser.

Beobachtete Druckhöhen in Zollen.	Zeitunterschiede in Secunden.	μ.
38	0	
20	41,1	0,653
8	39,5	0,659
1	42,4	0,682.

Ausflufsöffnung von 3,661 Lin, Durchmesser.

38	0	
28	36,4	0,664
20	33,8	0,669
12	41,6	0,674
8	25,9	0,688
3	44,3	0,687
1	29	0,693

Ausflufsöffnung von 2,084 Lin. Durchmesser.

Beobachtete Druckhöhen in Zollen.	Zeitunterschiede in Secunden.	μ.
38	0	
33	56	0,6440
28	61	0,6456
24	51,7	0,6464
20	55,8	0,6535
16	62	0,6531
12	69,4	0,6610
8	82,4	0,6628
5	75,9	0,6673
3	63,8	0,6760
2	39,6	0,6849
1	50,4	0,6918

Eine mehrfache Wiederholung dieser Versuche führte im Wesentlichen immer zu demselben Resultate, dafs der Ausflufscoëfficient bei steigender Druckhöhe abnimmt. Um das Gesetz dieser Veränderlichkeit auch bei gröfseren Ausflufsgeschwindigkeiten zu prüfen, wurde ein genau cylindrisches Blechgefäfs von etwa $1\frac{1}{2}$ Fufs Höhe mit einem langen Rohr von 15 Par. Lin. Durchmesser und 34 Fufs Höhe in Verbindung gesetzt. An der Seite des Cylinders befand sich ein in Linien getheiltes und mit einem Spiegel versehenes Glasrohr, um die Höhe des Wasserstandes im Gefäfse über einem beliebig angenommenen Nullpunkte zu messen. Am oberen Ende des Rohrs, da wo es in den Cylinder einmündete, konnten die verschiedenen Oeffnungen luftdicht aufgeschraubt werden. Nahe unter dieser Oeffnung, und zwar 49‴ unter dem Nullpunkte der Skale, communicirte mit dem inneren Theile des Rohrs ein Quecksilbermanometer oder abgekürztes Barometer, dessen Stand während des Versuchs, abgezogen von dem gleichzeitigen Barometerstande, die Gröfse des Luftdrucks anzeigte, welcher sich in Folge

Digitized by Google

der unter der Ausschlufsöffnung schwebenden Wassersäule zu dem im Gefäfse stattfindenden Wasserdrucke addirte.

Das untere Ende des Rohrs tauchte in ein mit Wasser ganz angefülltes Glasgefäfs, so dafs also der untere Wasserspiegel im ganzen Laufe des Versuchs unveränderlich bleiben mufste.

1) Ausflufsöffnung von 3,661 Par. Lin Durchmesser.
Temp. des Wassers 7°; der Atmosphäre 8°.
Barometerstand auf 0° reducirt 326,13 Linien.
Der Stand des Manometers zeigte sich unveränderlich zu 7 Lin.
Die Höhe der Saugsäule betrug folglich 319,13 Lin. Quecksilber oder 4340 Linien Wasserhöhe.

Höhe des Wasserstandes über dem Nullpunkte der Skale in Linien.	Zeit des Ausflusses. Secunden.
144	0
120	33
108	50
96	66.

Die ganz ausgeflossene Wassermenge betrug 31,675 Litres, und hiernach berechnet $\mu = 0{,}6348$.

2) Dieselbe Ausflufsöffnung und Temperatur.
Barometerstand auf 0° reducirt 333,62 Lin.
Manometerstand 6,5 -
Daher Quecksilbersaugsäule 327,12 Lin. oder in Wasser berechnet 4449 Lin.

Höhe des Wasserstandes über dem Nullpunkte der Skale.	Zeit des Ausflusses.
192	0
144	8,5
108	15
72	21,5
24	30
12	32,1.

Das bei diesem Versuche gebrauchte cylindrische Reservoir war enger als im vorhergehenden Versuche, und die ganze Ausflufsmenge betrug hier nur 15,600 Litres; hiernach ergab sich:

$$\mu = 0{,}6363.$$

Bei Anwendung der engeren Oeffnung blieb der Stand des Manometers nicht unveränderlich, sondern stieg gegen das Ende des Versuchs.

Das zur Aufnahme der Oeffnungen bestimmte Schraubengewinde wurde jetzt am oberen Ende des Rohrs abgenommen und unten angelöthet, so dafs man die verschiedenen Oeffnungen unten einsetzen konnte. Nahe über dem unteren Ende wurde durch eine Seitenöffnung ein aufwärts gekrümmtes Glasrohr eingeführt, welches mit einem doppeltschenklichen Quecksilbermanometer vermittelst eines Hahnes in Verbindung stand. Diese Vorrichtung diente, um den Wasserdruck, unabhäng von den Bewegungshindernissen, direct messen zu können. Man liefs zu dem Ende bei voll gehaltenem Gefäfse das Wasser eine kurze Zeit ausfliefsen, bis das Quecksilber im Barometerrohr in Ruhe gekommen war, schlofs dann den Hahn und bestimmte die Quecksilberhöhe in beiden Schenkeln.

3) Ausflufsöffnung von 3,661 Lin. Temperatur 7°.
Stand des Manometers bei voll erhaltenem Gefäfse auf 0° reducirt 362,5 Lin. Quecksilber oder in Wasser berechnet 4930 Linien.

Beobachteter Stand über dem Nullpunkte der Skale.	Zeit des Ausflusses.
192	0
108	15
24	29.5
12	31,5.

Die Ausflufsmenge betrug 15,6 Litres bei einer mittleren Druckhöhe von 4840 Linien Wasser.

Digitized by Google

Hiernach wurde gefunden:

$$\mu = 0{,}6320.$$

Bei diesem Versuche strömte das Wasser durch die Ausflufsöffnung in die freie Luft, dagegen bei dem Versuche No. 2 in einen fast leeren Raum. Der geringe Unterschied der in beiden Fällen erhaltenen Resultate zeigt, dafs der Widerstand der äufseren Luft auf die Verminderung des Ausflusses einen nur sehr geringen Einfluſs äufsert.

4) Ausflufsöffnung 2,084 Lin. Temp. 8° C.
Höchster Stand des Manometers bei 0° = 3685‴
in Wasser ausgedrückt 5012‴

Beobachteter Stand über dem Nullpunkt der Skale.	Zeit des Ausflusses. I.	II.
192	0	0
144	25,4	26,1
108	44,5	45,1
60	70	71,2
12	95	97,3.

Aus dem einen dieser Versuche ergab sich $\mu = 0{,}6412$
Aus dem anderen - - - - $\mu = 0{,}6262$

5) Das Fallrohr wurde so weit abgekürzt, dafs bei derselben Ausflufsöffnung wie vorher der höchste Stand des Manometers nur noch 213 Linien Quecksilber ausmachte oder einem Wasserdrucke von 2897 Linien entsprach.

Beobachteter Stand über dem Nullpunkt der Skale	Zeit des Ausflusses.
192	0
144	33
96	66,1
60	91,9
36	105
24	117
12	125,5.

Man findet $\mu = 0{,}6414$.

Die Vergleichung aller vorhergehenden Versuche lehrt, dafs die durch enge Oeffnungen wirklich ausfliefsende Wassermenge in allen Fällen geringer ist, als die ohne Rücksicht auf Bewegungshindernisse berechnete; dafs jedoch bei niedrigen Druckhöhen die wirkliche der berechneten Ausflufsmenge sehr nahe kommt, während der Unterschied bei gröfseren Druckhöhen, und folglich gröfseren Ausflufsgeschwindigkeiten, allmälig zunimmt, doch so, dafs in der Praxis der Ausflufscoëfficient für alle Druckhöhen, die 2 Fufs und mehr betragen, als eine constante Gröfse ohne bedeutenden Fehler angesehen werden darf.

Die Uebereinstimmung zwischen dem beobachteten Resultate wird noch gröfser bei gröfserer Beweglichkeit der ausfliefsenden Theile, wie aus folgenden vergleichenden Versuchen mit Wasser und Weingeist augenscheinlich hervorgeht. Als Reservoir diente der schon früher beschriebene 40 Zoll hohe Blechkasten.

Ausflufsöffnung von 2,084 Lin. Durchmesser.

Beobacht. Druckhöhe. Zolle.	Wasser. Zeitunterschiede.	μ.	Weingeist. Zeitunterschiede.	μ.
20	0	0		
16	62	0,6535	61	0,6630
12	69,4	0,6610	68,4	0,6706
8	82,4	0,6628	80,8	0,6760
5	75,9	0,6673	75,5	0,6708
3	63,8	0,6759	61,6	0,7002
2	39,6	0,6849	37,9	0,7138
1	50,4	0,6918	48	0,7278

Ausflufs durch cylindrische Ansätze.

Das Wasser, indem es aus einem weiteren Gefäfse in ein cylindrisches Rohr einströmt, erleidet, wie bei Oeffnungen in dünnen Wänden, eine Contraction, daher das Rohr anfänglich nicht ausgefüllt werden kann. Weiterhin aber, wo der zusammengezogene Strahl sich

wieder ausbreitet, berührt er die Röhrenwände, benetzt dieselben und füllt nunmehr das Rohr vollkommen aus, dergestalt, dafs der ausfliefsende Strahl einen gröfseren Querschnitt als der einfliefsende besitzt. Es ist bekannt, dafs in diesem Falle, bei sehr beträchtlich verminderter Geschwindigkeit eine gröfsere Wassermenge als durch eine gleich weite Oeffnung in dünner Wandfläche ausströmt.

Diese Vermehrung der Ausflufsmenge findet nicht statt, wenn sich das Wasser in einen luftleeren Raum ergiefst. Hierauf hat schon Hachette aufmerksam gemacht, und ich habe mich davon durch folgende Versuche überzeugt, welche mit dem schon beschriebenen, mit einem Fallrohr von 34 Fufs Länge versehenen Blechapparat angestellt worden sind.

1) Ein Bleirohr von 18 Lin. Länge und 3,75 Linien Durchmesser war am oberen Ende des Fallrohrs luftdicht eingesetzt.

Temperatur des Wassers 7° bis 8° C.

Barometerstand bei 0° 333,62 Linien.

Stand des Manometers während des Ausflusses 7 Lin.

Die Quecksilbersaugsäule betrug also 326,62 Linien oder in Wasser ausgedrückt 4442 Linien.

Beobachteter Wasserstand über dem Nullpunkte der Skale.	Zeit des Ausflusses.
192	0
144	8
24	28
12	30.

Die ganze Ausflufsmenge betrug 15,6 Litres.

Hiernach berechnet $\mu = 0{,}6493$.

2) Messingrohr von 5,5 Lin. Länge und 3,875 Linien Durchmesser. Temperatur, Barometer- und Manometerstand wie vorher.

Beob-

Beobachteter Wasserstand über dem Nullpunkte der Skale.	Zeit des Ausflusses.
192	0
108	13
24	26,5
12	28,4.

Man findet $\mu = 0{,}6424$.

3) Das Bleirohr wurde am unteren Ende des Fallrohrs eingesetzt.

Beobachteter Wasserstand.	Zeit des Ausflusses.
192	0
108	11,5
12	23,5.

Man findet $\mu = 0{,}8287$.

4) Ein cylindrisches Rohr von Messing, 4,3 Lin. lang und 2,79 Lin. weit, wurde unten eingesetzt. Stand des Barometers bei voll erhaltenem Reservoir, auf 0° reducirt, betrug 367 Lin., entsprechend einer Wasserdruckhöhe von 4991 Linien.

Beobachteter Wasserstand über dem Nullpunkte der Skale.	Zeit des Ausflusses.
192	0
144	11
108	19
60	30,1
12	41,5.

Man findet $\mu = 0{,}8210$.

Die am Rande der Oeffnung ausströmenden Wasserfäden zertheilten sich zu einen stark divergirenden Strahlenkegel, während der mittlere Theil des Strahls einen dichteren Kern bildete.

Man sieht aus diesen Versuchen, dafs der freie Zutritt der Luft zur Hervorbringung eines vermehrten Ausflusses nothwendig ist. Offenbar wirkt hierbei der Luft-

Digitized by Google

druck auf ähnliche Weise, wie bei dem Spiele einer Pumpe; einerseits nämlich beschleunigt er den Einfluſs der Wassertheile aus dem Reservoir in das Rohr, während er andererseits den Ausfluſs aus dem letzteren in demselben Verhältnisse verzögert.

Es ist sehr wahrscheinlich, daſs bei Wasserdruckhöhen, welche den Luftdruck mehrmals übertreffen, der Einfluſs kurzer cylindrischer Ansätze abnimmt und zuletzt ganz verschwindet.

Ein Gewinn an Bewegung wird übrigens durch Anbringung kurzer cylindrischer Ansätze in keinem Falle erzielt, wie die folgende Betrachtung zeigt:

Gesetzt man habe gefunden, daſs bei Anwendung eines kurzen Ansatzes die Ausfluſsmenge betrug $M = 0{,}80\,cf$; wo $c = \sqrt{4gh}$.

Da das Rohr voll ausströmte, so war die zugehörige Geschwindigkeit $= 0{,}80\,c$.

Bei einer gleich weiten Oeffnung in dünner Wand würde die Ausfluſsmenge $0{,}64\,fc$, die Geschwindigkeit aber c betragen haben.

Die Gesammtsumme der Bewegung im ersten Falle ist $0{,}80\,cf \times 0{,}80\,c = 0{,}64\,fc^2$

Im zweiten Falle aber $0{,}64\,cf \times c = 0{,}64\,fc^2$

Auf diese Art würde man die Wassermenge, welche durch Anbringung eines cylindrischen Ansatzes erhalten wird, aus derjenigen, welche einer gleich weiten Oeffnung in dünner Wand entströmt, jederzeit im Voraus berechnen können, wenn der Strahl bei seiner Ausmündung aus dem Rohr an allen Punkten dieselbe Geschwindigkeit besäſse. Letzteres ist jedoch niemals genau der Fall.

Der Vollständigkeit wegen erlaube ich mir noch einige Versuche beizufügen, welche bei geringeren Druckhöhen mit dem 40 Zoll hohen Blechkasten angestellt worden sind.

Zur Ausmündung diente ein cylindrischer Ansatz von 2,79 Linien Weite und 4,3 Lin. Länge.

Temperatur der Luft 13°, des Wassers 9°.

Beobachtete Druckhöhe. Par. Zolle.	Zeitunterschiede. Secunden.	μ.
38	0	
28	51	0,8255
20	46,9	0,8286
12	57,3	0,8404
5	70	0,8400
2	45,5	0,8608
1	22,8	0,8547.

III. *Ueber die Beobachtung von Netzhautbildern; von C. L. Gerling in Marburg.*

Aus den interessanten Aufsätzen von Volkmann im XXXXV. Band dieser Annalen ersehe ich, dafs bei Untersuchungen über Physiologie des Auges, welche die Beobachtung von Netzhautbildern erfordern, die reine *Darstellung* derselben fortwährend eine Hauptschwierigkeit zu bilden scheint, indem der Verfasser, S. 215, um die Festigkeit und Gestalt des Augapfels zu erhalten, und die beulenförmige Auftreibung zu verhindern, zum Zurücklassen der inneren Schicht der Choroidea sich entschliefst, womit doch immer ein grofses Opfer an der Deutlichkeit der Bilder verbunden seyn mufs. Deshalb ist es vielleicht angemessen, wenn ich einige Kunstgriffe, deren ich mich mit grofsem Nutzen bei ähnlichen Untersuchungen vor mehreren Jahren bedient habe, jetzt noch veröffentliche, obwohl ich die Arbeit selbst, wovon diese Untersuchungen nur einen Theil ausmachten, nachher aufgeben mufste.

Es war damals von Magendie die Meinung aufgestellt, dafs die von nahen und fernen Gegenständen herrührenden Bilder gleichmäfsig auf die Netzhaut fielen, und dafs deshalb keine Untersuchung über Accommodation des Auges nöthig sey. Mile hatte (*Journal de physiologie par* Magendie, *Tom. VI p.* 171) gegen diese Meinung ganz richtig eingewandt, dafs die Thatsache, worauf sie sich stützte, dafs man nämlich durch die Sclerotica weifser Kaninchen, Tauben u. s. w. hindurch die Netzhautbilder deutlich sieht, gleichviel ob die Gegenstände nahe oder entfernt sind, nichts dafür bewiese; er hatte aber kein Mittel angegeben den *Platz* des Bildes durch's *Experiment* zu bestimmen. Ich wünschte nun zur Ergänzung dessen diese Bestimmung durch die Parallaxe des Bildes zu veranstalten, auf ähnliche Weise wie man bei Fernröhren die Parallaxe der Fäden bestimmt und wegschafft; mufste mir also zu dem Ende vorerst recht saubere Netzhautbilder verschaffen, und versuchte deshalb die Augen, ohne ihre Gestalt zu ändern, mit einer *künstlichen Netzhaut* zu versehen. Dieſs gelang mir auch nach einiger Uebung sehr gut bei einer beträchtlichen Anzahl Augen von Hausthieren, namentlich Ochsen und Pferden. Menschenaugen habe ich nicht so präparirt, zweifle aber nicht am Erfolg. Bei Augen von Fischen, deren ich freilich auch nur wenige und kleine bekam, hätte ich, meiner Methode wegen, zu harte Sclerotica nicht anwenden können; vielleicht kann ihr aber wenigstens eine ähnliche substituirt werden.

Das Auge, welches ich präpariren will, nehme ich zuerst aus dem Cadaver vorsichtig so heraus, dafs von den am Augapfel sitzenden Muskeln und Häuten ein guter Antheil daran hängen bleibt. Um jeder Gestaltveränderung durch Quetschung u. s. w. vorzubeugen, lasse ich es sodann, schon beim Reinpräpariren des hinteren Theils der Sclerotica, mit seinen Anhängseln auf dem Wasser schwimmen, von dem es nun nicht eher weg-

Digitized by Google

genommen wird, bis die ganze Arbeit fertig ist. Nun mache ich auf der Sclerotica, an dem Platz, wo ich demnächst das Bild beobachten will, zuerst einen Kreuzschnitt (bei Ochsenaugen, von etwa 15 Millimetern langen Schnitten) bis auf die Choroidea, doch ohne diese zu verletzen. Dieser Kreuzschnitt ist für mich der bei weitem schwierigste Theil der Operation, da ich denselben nur durch unzählig viele, ganz kleine Schnitte mit einer spitzen Scheere zu meiner Zufriedenheit ausführen kann, und dazu, bei einem Ochsenauge, ungefähr zwei Stunden Zeit gebrauche. Ist der Kreuzschnitt glücklich fertig, so löse ich die vier Lappen von der Choroidea vollends ab, indem ich sie mit der Pincette ein wenig hebe und mit der Staarnadel die zwischenhängenden Fasern abtrenne. Dann schneide ich jeden Lappen inwendig etwa zur Hälfte weg, und erhalte so ein Loch, unter welchem die Choroidea frei liegt. In der Mitte dieses Loches fasse ich nun die Choroidea, ohne ganz hindurchzustechen, mit der Staarnadel, und ziehe vorsichtig ein wenig in die Höhe, als ob ich das Auge aus dem Wasser heben wollte. Dabei bildet sich nun die Choroidea durch ihre Elasticität an der Stelle zu einem kleinen Kegel. Ist dieser bis zu einer Höhe von 1 oder 2 Millimetern angewachsen, so schneide ich ihn mit der Scheere glatt über dem Loche weg, und hebe nun, indem sich die übrige Choroidea hinter die Lappenreste zurückzieht, die Netzhaut noch unverletzt von mir, aber allerdings einstweilen etwas beulenförmig, indem das Wasser den Glaskörper ein wenig nachdrückt. Jetzt bediene ich mich des Randes der Staarnadel wie eines Pinsels, um die Netzhaut aus einander zu bringen und gleichfalls unter die Lappenreste zu schieben, erhalte also die Stelle des Glaskörpers unverletzt blofs gelegt. Nun bleibt uns noch übrig die künstliche Netzhaut an die Stelle der natürlichen zu bringen und dabei die kleine Beule wieder wegzuschaffen. Zu dem Ende nehme ich in die Pincette

Digitized by Google

ein dünnes und etwas sphärisch gebogenes Glasplättchen, dergleichen man in den Objectschiebern der Mikroskope gebraucht, oder auch wohl, doch weniger gern (weil es bei gleicher Steifheit weniger durchsichtig ist) ein Stückchen Marienglas, was ich von einer gröfseren Platte beliebig dünn abgespalten und mit der Scheere zugeschnitten habe, und schiebe es unter einen der Lappenreste; hebe sodann mit einer zweiten Pincette oder der Scheere die übrigen nach und nach auch darüber her, und habe so ein Fenster hinten im Auge angebracht, ohne die Gestalt desselben zu ändern oder es sonst zu beschädigen.

Das so weit fertige Präparat nun gehörig aufzustellen, lege ich einen hölzernen Ring, der etwas weiter ist als der Augapfel allein erfordert (wozu sich der Rand eines runden Schachteldeckels schon eignet), über dasselbe auf's Wasser, schneide nun erst die überflüssigen Muskeln und Häute weg, und nähe die zu dem Zweck stehen gelassenen Reste mit Pferdehaaren (vermittelst deren sich im Wasser gut nähen läfst) an ihn ringsum fest, bis der Augapfel, ohne im Mindesten gezerrt zu werden, eine sichere Unterstützung an ihm hat. Dann erst nehme ich das Auge mit seinem Ring aus dem Wasser, öffne einen Zirkel und steche die eine Spitze in den Ring, so dafs die Ebene der beiden Zirkelschenkel ungefähr mit der Sehaxe zusammenfällt. Stelle ich nun endlich den Zirkel in ein spitzes Weinglas, was zum Stativ dient, so ist alles zu den Beobachtungen vorbereitet.

Die Bilder, die ich auf diese Weise bekommen habe, liefsen an Schärfe und Lichtstärke gar nichts zu wünschen übrig (wie sich alle Personen, denen ich sie zeigte, namentlich meine Collegen, Bünger und Hessel überzeugten), und liefsen sich bis in ihre kleinsten Einzelnheiten mit den schärfsten Lupen untersuchen; so dafs ich glaube sie werden sich zu *allen* Zwecken, wobei man Netzhautbilder braucht, vorzüglich geeignet zeigen.

Für meinen damaligen Zweck kam es nur darauf

Digitized by Google

an, den *Platz* des Bildes genau zu fixiren. Ich steckte also zuerst auf die freie Zirkelspitze einen Kork, durch diesen eine feine Nähnadel, und näherte nun deren Spitze, durch Verschieben oder durch Aenderung der Zirkelöffnung, dem Bilde so lange, bis ich mit der Lupe, beim Bewegen des eigenen Auges, keine Parallaxe mehr fand; wo sich dann, wie voraus zu sehen war, zeigte, dafs sehr entfernte Gegenstände sich entweder auf der künstlichen Netzhaut selbst oder auch wohl im Innern des Auges abbildeten (letzteres namentlich sehr entschieden bei einem Paar Pferdeaugen), nahe Gegenstände aber in sehr merklichen Abständen hinter derselben (bis zu 7 Millimeter, wenn ich beim Pferdeauge einen Gegenstand auf 110 Millimeter der Hornhaut näherte). — Später änderte ich diesen Versuch dahin ab, dafs ich die Bilder zweier Gegenstände, die mit dem Auge in gerader Linie lagen, z. B. einer Kerze, und eines Fensterkreuzes oder Dachgiebels, unmittelbar mit einander verglich, indem ich statt der Nadelspitze die Lupe selbst an dem Kork befestigte. Es war mir überraschend zu sehen, wie ziemlich geringe Unterschiede in den Entfernungen doch noch merkliche Parallaxe der Bilder geben, deren Distanz dann so unbedeutend ist, dafs man beide mit der Lupe zugleich scharf sieht.

Gelegentlich dieser Versuche bemerkte ich noch einen, durch die künstliche Netzhaut veranlafsten Umstand, von welchem ich zwar für meinen damaligen Zweck weiter keinen Nutzen zog, doch aber den Herren, die sich mit Physiologie des Auges beschäftigen, anheim geben möchte, ob sich nicht Vortheil daraus ziehen liefse. Weil nämlich das Auge hiebei durchsichtig wird, so kann man auch vor demselben die Bilder von Gegenständen beobachten, die sich hinter ihm befinden. Dergleichen habe ich namentlich bei einem Ochsenauge, dessen Hornhaut schon trüb zu werden anfing, *auf derselben selbst* gesehen.

Digitized by Google

IV. *Ueber die Richtungsstrahlen oder Richtungslinien beim Sehen;*

von K. W. Knochenhauer in Meiningen.

Wenngleich ich glaube, dafs die Art und Weise, wie Hr. Prof. Mile in seiner Abhandlung (diese Annalen, Bd. XXXXII S. 57) mit Hülfe der von ihm eingeführten Richtungslinien die Lage der Bilder im Auge nachgewiesen hat, den Physikern im Allgemeinen genügen könne, und dafs man sich mit dem dort Gegebenen wohl über die Schwierigkeiten hinwegsetzen werde, die Hr. Prof. Volkmann (Ann. Bd. XXXXV S. 207) erhoben hat, und zwar um so sicherer, als sich aus den eigenen Angaben desselben in seiner Abhandlung, Bd. XXXXV S. 193, der Beweis gegen ihn führen läfst, so hat doch auch der Erstere seine Richtungslinien zum Nachtheil der Sache gleichmäfsig auf Punkte in der Entfernung des deutlichen Sehens und aufserhalb derselben ausgedehnt, und dadurch einige Veranlassung gegeben, den Streit verwickelter erscheinen zu lassen, als er in der That ist. Vielleicht können die folgenden Andeutungen etwas zur bequemeren Lösung der in Frage gekommenen Untersuchungen beitragen.

Befindet sich ein leuchtender Punkt vor einem gerade auf ihn gerichteten Auge in der Entfernung des deutlichen Sehens, so werden die von ihm ausgehenden Strahlen vom Auge in der Weise gebrochen, dafs sich der durch die Pupillenöffnung hindurchgehende Strahlenkegel nach dem Punkte der Retina zusammenzieht, auf welchen die Axe des Auges trifft. Ist nämlich O (Taf. IV Fig. 3) der leuchtende Punkt, ED die Axe des Auges, AB die Oeffnung der Pupille, so geht zunächst der

Digitized by Google

Strahl ED, welcher in E senkrecht auf die Hornhaut und später auch senkrecht auf die Krystalllinse fällt, ungebrochen in der Linie ED durch das Auge; die Seitenstrahlen, von denen OA und OB die äufsersten seyen, werden zuerst bei A und B durch die gekrümmte Hornhaut, deren Centrum in F liege, gebrochen, dadurch den Lothen FG und FH zugeführt, und gelangen, nachdem sie noch durch die Krystalllinse eine nur unbedeutende Richtungsveränderung erfahren haben, ebenfalls nach D oder wenigstens so nahe an D, dafs das, nur bis auf einen gewissen Grad empfindliche Auge keinen Unterschied dazwischen machen kann.

Sollte nämlich dem Auge, worüber wir nichts sicheres wissen, in seinem Baue kein Mittel gegeben seyn, die Seitenstrahlen des Kegels etwas anders zu richten, als es durch sphärische Krümmungen nach den bekannten Gesetzen der Brechung geschieht, so können sich nicht alle Strahlen des Lichtkegels genau in D sammeln, sondern es entsteht vom Punkte O, auch in der Entfernung des deutlichen Sehens in D, als Bild statt eines Punktes eine kleine Lichtscheibe; allein da wir wissen, dafs das Auge nur Körper von einer gewissen Ausdehnung wahrnimmt, so giebt es eine Gränze, bis wie weit noch Strahlen von D abweichen können, um dennoch für die Wahrnehmung nur als ein einzelner Punkt zu erscheinen, und wir dürfen, sobald diese Gränze nicht überschritten wird, für die vorliegende Untersuchung mit allem Recht die Behauptung gelten lassen, dafs sämmtliche Strahlen in D vereinigt werden. Den Punkt D bestimmen wir übrigens durch die Linie OF, welche senkrecht auf das Auge trifft. Ich werde diese Linie Normallinie nennen, und nur deshalb den sonst ganz passenden Namen Richtungslinie vermeiden, weil ihn Mile auch auf Punkte übertragen hat, die nicht wie O in der Entfernung des deutlichen Sehens stehen.

Zu diesem einfachsten und schon hinreichend erläu-

Digitized by Google

terten Fall habe ich der Folgerungen wegen zwei Bemerkungen hinzuzufügen.

Erstens lehrt die Erfahrung, dafs die Entfernung des deutlichens Sehens OE nicht für alle Augen gleich grofs ist; wir müssen also entweder annehmen, dafs die Krümmungen der Hornhaut und der Krystalllinse nicht in allen Augen gleich sind, oder dafs das Brechungsvermögen der im Auge enthaltenen Substanzen bei verschiedenen Augen variirt, oder endlich, dafs beide Umstände vereinigt wirken. So lange die Messungen zur sicheren Entscheidung nicht ausreichen, wird es mir erlaubt seyn, mich für die Ansicht zu erklären, dafs verschiedene Augen bei nahe gleicher Krümmung der Cornea verschieden brechende Flüssigkeiten enthalten, denn mir erscheint diese Ansicht deshalb als die natürlichste, weil von meinen Augen, die dem Anscheine nach ganz gleich geformt sind, das eine ziemlich kurzsichtig (die Entfernung des deutlichen Sehens beträgt etwa 5 Zoll), das andere dagegen im höchsten Grade weitsichtig ist, und durch einen eigenen Schein, wie ich glaube, die ungleiche Brechungskraft der im Auge enthaltenen Medien verräth. Nach dieser Ansicht setze ich, wie Mile, nach Sömmering's Messung, den Radius der Cornealkrümmung oder $EF=3{,}3$ Linien.

Zweitens, wenn man ein Kartenblatt mit einer kleinen Oeffnung dicht vor das ruhende Auge hinschiebt, so erscheint O unverrückt an seiner Stelle. Die Oeffnung im Kartenblatte läfst nun vom Strahlenkegel OAB nur einen Theil in's Auge gelangen, entweder gerade den mittleren OE, oder in den äufsersten Fällen die am meisten divergirenden Theile OA oder OB; jener trifft in der Richtung ED, diese in den Richtungen AD oder BD auf die Retina. Da nach der Beobachtung O in allen drei Fällen an derselben Stelle gesehen wird, so kann die Richtung der Lichtstrahlen nicht durch einen Stofs die Richtung des Sehens bedingen; denn sonst

Digitized by Google

müfste das Auge den Punkt *O* das eine Mal nach *DE*, das andere Mal nach *DA* oder nach *DB* wahrnehmen, sondern die Richtung des Sehens hängt von dem Orte der Retina ab, auf welchem das Bild liegt, das sich auch in allen drei Fällen in *D* befindet, und nur bald heller, bald dunkler ist, je nachdem es der Zusammenfluſs von mehr oder weniger Strahlen erzeugt.

Nach diesem Hauptfalle wenden wir uns zu dem zweiten, wenn der leuchtende Punkt ebenfalls in der Entfernung des deutlichen Sehens, aber seitwärts von der verlängerten Augenaxe liegt. Das Auge sey nach *O* (Taf. IV Fig. 4) gerichtet und *ED* sey die Axe des Auges. In *C* liege der leuchtende Punkt; von ihm geht ein Strahlenkegel in's Auge, wird gebrochen und zieht sich in der Weite, welche die Pupillenöffnung bestimmt, nach einem Punkte *G* der Retina zusammen. Soll sich nämlich *C* in der Entfernung des deutlichen Sehens befinden, so liegt darin die Annahme, dafs sich sämmtliche Strahlen des Kegels in einem Punkte der Retina vereinigen, eine Annahme, die, wenn sie auch in der Wirklichkeit noch weniger als im vorigen Falle erfüllt werden sollte, hier um so weniger Anstofs finden mag, als wir wissen, dafs die Retina seitwärts von *D* weniger für den Lichteindruck empfänglich ist und demnach noch schwerer geringe Abweichungen andeutet, als es im Punkte *D* der Augenaxe der Fall ist.

Um nun den normirenden Punkt *G* zu finden, braucht man nur den Weg eines Strahls zu verfolgen. Der bequemste hiezu ist offenbar der, welcher von *C* aus senkrecht auf die Cornea fällt; er dringt zuerst ungebrochen in's Auge ein, gerade auf *F* zu. Wäre dann das Auge durchweg mit einem gleich dichten Medium erfüllt, so läge *G* in der Linie von *C* durch *F*; da aber in der Wirklichkeit die Krystalllinse etwas dichter ist, als die sie umgebenden Flüssigkeiten, so geht der Strahl von *I* aus, bei seinem Eintritt in die Linse etwas von *CF* ab

Digitized by Google

nach D zu bis K, wo er die Linse verläfst, und wendet sich jetzt wieder nach CF zu, mit dieser Linie nach G hin convergirend. Ohne ganz genaue Angaben über die Krümmungen der Linse, ihre Dicke und ihr Brechungsverhältnifs gegen die sie umgebenden Medien läfst sich natürlich der Strahl in seinem Gange nicht haarscharf verfolgen, aber wenn anders die bisher angenommenen numerischen Werthe über diese Verhältnisse nur einiges Gewicht verdienen, so kann der Strahl kaum um eine mefsbare Gröfse von G entfernt liegen, ja er wird sogar noch etwas über G hinaus abwärts von D hintreffen.

Um mich hiervon zu überzeugen, habe ich nach Brewster's und Sömmering's Angaben, die man in dem oben citirten Aufsatze von Mile, S. 60, findet, den Weg des Strahls für den Fall berechnet, dafs der Winkel $CFO=20°$ ist, und gefunden, dafs der von K aus mit CG convergirende Strahl diese Linie schon nach 1,5 Linien hinter F durchschneidet, also wirklich, wie oben bemerkt wurde, noch über G hinaus von D abwärts fällt, und keineswegs nach einem Punkte, der, nach Volkmann, durch eine von C durch die Mitte des Auges gezogene Linie bestimmt würde. Doch die Abweichung des wahren Strahls von CG durch F ist so unbedeutend, dafs man ohne Weiteres CG selbst als Normallinie für den Punkt C annehmen und demnach im Punkte G der Retina das Bild von C ansetzen kann, welches hier die Wahrnehmung von C vermittelt.

Auch für den Fall, dafs C so weit seitwärts von OD liegt, dafs der Strahl CF selbst nicht mehr durch die Pupille hindurchgeht, mufs CF die Normallinie bleiben, weil nach der Annahme sämmtliche Strahlen in einem Punkte zusammentreffen sollen, und hiernach auf die sphärische Abweichung der Strahlen keine Rücksicht genommen wird. Wollte man jedoch die Genauigkeit weiter treiben, als es das Sehen selbst gestattet, so käme

G noch etwas weiter abwärts von *D* und läge wiederum bequemer, um eine Uebereinstimmung mit Volkmann's Angaben zu erzielen [1]).

Nachdem man aus dem Bisherigen die Lage der Bilder auf der Retina kennen gelernt hat, welche einzelne Punkte in der Entfernung des deutlichen Sehens erzeugen, kann man von ganzen Gegenständen die Bilder nach der auch sonst in der Optik gebräuchlichen Weise verzeichnen, indem man die Gegenstände in Punkte zerlegt denkt, und von diesen mittelst der Normallinie die entsprechenden Punkte im Bilde auf der Retina entwirft.

Ich übergehe das Weitere als hinreichend bekannt, und suche jetzt die Bilder, welche Punkte liefern, die nicht in der Entfernung des deutlichen Sehens, sondern näher oder weiter vom Auge liegen. Man findet diese Bilder ganz allgemein durch folgende Regel: Man ziehe vom gegebenen Punkte, er heifse *A*, denjenigen Strahlenkegel, der durch die Pupille in's Auge gelangt; dieser Strahlenkegel wird entweder, wenn *A* aufserhalb der Fläche des deutlichen Sehens liegt (so will ich der Kürze wegen die Fläche nennen, in der sich alle Punkte befinden, welche in der Entfernung des deutlichen Sehens vom Auge stehen), diese Fläche durchschneiden, oder wenn *A* zwischen dem Auge und der Fläche des deutlichen Sehens ist, so verlängere man den Strahlenkegel

1) Bei dieser sonst einfachen Untersuchung entsteht nur dann eine eigene Schwierigkeit, wenn man auch die Helligkeit im Punkte *G* zu wissen verlangt; denn da diese von der Menge der Strahlen abhängt, welche durch die Pupillenöffnung hindurchdringen, diese Oeffnung sich aber etwas hinter der Cornea befindet, so dafs schon die Strahlen vor ihrem Durchgange durch die Oeffnung gebrochen werden, so ist es nicht ganz einfach, die Weite des in das Auge dringenden Strahlenkegels anzugeben; diese Aufgabe hat jedoch nur ein mathematisches Interesse, und kann hier, wo es sich nur um das Sehen handelt, besonders da sich auch die Oeffnung der Pupille nicht gleich bleibt, füglich bei Seite gelassen werden.

Digitized by Google

rückwärts über *A* bis zur genannten Fläche; in beiden Fällen wird das Bild von *A*, der Gröfse und dem Orte auf der Retina nach, mit dem Bilde des durch den Strahlenkegel abgeschnittenen Stückes von der Fläche des Sehens zusammenfallen. Nimmt man dann noch dazu, dafs dieses Bild vom Punkte *A* in seiner Intensität geschwächt ist, weil sich die Strahlen jetzt über eine kleine Scheibe verbreiten, und ferner, dafs es so zu sagen Durchsichtigkeit besitzt, weil der Punkt *A* nicht die Strahlenkegel aufhalten kann, welche von leuchtenden Punkten ausgehen, die in der abgeschnittenen Fläche des deutlichen Sehens oder überhaupt wo im Strahlenkegel liegen, diese also auch als Bilder mitten im ausgedehnten Bilde von *A* erscheinen, so hat man Alles beisammen, was man über die Bilder von Punkten und demnach auch von ganzen Körpern, die aufserhalb des deutlichen Sehens stehen, wissen mufs, um alle Beobachtungen vollkommen zu begreifen.

Um meine Regel zu erklären, sey das Auge (Taf. IV Fig. 5) auf den beliebigen Punkt *C* gerichtet, *DB* stelle die Fläche des deutlichen Sehens dar, und *A* sey der Punkt, dessen Bild auf der Retina gesucht wird. Die Weite des Strahlenkegels werde nun durch *GH* gegeben, so ziehe man *AG* und *AH*, verlängere sie bis *g* und *h*, und *A* erzeugt auf der Retina ein eben so grofses Bild und an derselben Stelle, als es *gh* erzeugen würde. Man ziehe demnach die Normallinie *hm* und *gm* (nicht, nach Mile, *AF*), dann erhält man *mn* als Bild von *A*, und zwar so, dafs der Theil des Bildes nach *m* zu von den Strahlen nach *AH* zu, und der Theil nach *n* zu von den Strahlen nach *AG* zu erzeugt wird.

Der Beweis für diesen Satz ist höchst einfach. Der Strahl *AH* kann vom Auge nicht anders gebrochen werden, als der mit ihm zusammenfallende Strahl *hH*, trifft also dieser nach *m*, so kommt auch *AH* nach *m*; eben

Digitized by Google

so werden AG und gG gleich gebrochen, und beide gelangen nach n; mit allen zwischen AG und AH liegenden Strahlen verhält es sich auf ganz gleiche Weise. Ferner ist die Intensität des Bildes mn vom Punkte A je nach der Gröfse von mn geschwächt, und befinden sich innerhalb gh oder überhaupt irgend wo in dem beliebig verlängerten Kegel Agh leuchtende Punkte, so liegen ihre Bilder ebenfalls innerhalb mn und erscheinen gleichsam durch A hindurch. Wenn A aufserhalb DB in A' ist, so fällt das Bild von A mit dem Bilde von $g'h'$ zusammen, also in $m'n'$, und man bestimmt es durch die Normallinie $g'F$ und $h'F$. Als nähere Deutung gilt, dafs der Theil vom Bilde $m'n'$ nach m' zu von den Strahlen nach $A'H$ zu, und der Theil vom Bilde nach n' zu von den Strahlen nach $A'G$ zu erzeugt wird. Der Beweis stimmt mit dem vorigen ganz überein.

Es wird nicht nöthig seyn, die Uebereinstimmung der Beobachtungen, die man bei Volkmann und Mile findet, mit der gegebenen Regel zu erweisen, ich will nur Fälle hervorheben, die durch die Genauigkeit der Beobachtuug oder als streitige ein besonderes Interesse verdienen.

Zunächst hat Volkmann die Entfernung der Doppelbilder von einander gemessen, die stattfinden, wenn man einen nicht in der Entfernung des deutlichen Sehens liegenden Punkt durch zwei kleine Löcher in einem Kartenblatte betrachtet. Es seyen AB (Taf. IV Fig. 6) die beiden Löcher im Kartenblatte, C der betrachtete Punkt, O das Auge, und DE die Fläche, auf welcher sich der Maafsstab befindet. Sieht man die Löcher A und B als Punkte an, so fällt der Strahl CA, nämlich der von C aus durch A in's Auge dringt, mit dem Strahle aA durch C zusammen, und der Strahl CB mit bB, daher liegen die Bilder von C und a, und von C und b auf der Retina zusammen. Es sey nun

Digitized by Google

$ab=\delta$, $AB=d$, ferner als Mittellinie $NM=E$, $EM=e$, so findet man $ab=\delta=\frac{d(E-e)}{e}$. Volkmann hat bei seinen Messungen, aufser $AB=d$, die Linien NO und CO angegeben, nämlich von N und C die Entfernung bis zum Auge; da aber bei ihm $MO=0'''{,}3$ ist, so kann man aus seinen Angaben leicht E und e ableiten und δ finden. Ferner hat er noch seine Resultate, die eigentlich auf die Gröfse des Bildes gehen, nach einer ihm vom Hrn. Prof. Weber mitgetheilten Formel berechnet und diese mit Recht als strenger angesehen, als seine eigenen Beobachtungen; ich werde daher erst seine Beobachtungen angeben, dann ihre Correction nach der Formel von Weber, und endlich die Resultate, wie sie die Gleichung $\delta=\frac{d(E-e)}{e}$ liefert. Der Kürze wegen wähle ich für diese drei Kolumnen die Zeichen B, W, δ.

Tabelle *A*.
$d=1'''$; $E=12''$;$1-0''{,}3=11''.8$.

e.	B.	W.	δ.
1″,8	0″,43	0″,46	0″,46
2 ,8	0 ,24	0 ,27	0 ,27
3 ,8	0 ,18	0 ,18	0 ,18
4 ,8	0 ,12	0 ,12	0 ,12
5 ,8	0 ,09	0 ,09	0 ,09
6 ,8	0 ,05	0 ,06	0 ,06
7 ,8	0 ,03	0 ,04	0 ,04
8 ,8	0 ,02	0 ,03	0 ,03

Tabelle *B*.
$d=1\frac{1}{2}'''$; $E=11''{,}8$.

e.	B.	W.	δ.
1″,8	0″,55	0″,69	0″,69
2 ,8	0 ,36	0 ,40	0 ,40
3 ,8	0 ,24	0 ,26	0 ,26
4 ,8	0 ,15	0 ,16 *)	0 ,18
5 ,8	0 ,10	0 ,13	0 ,13
6 ,8	0 ,06	0 ,09	0 ,09
7 ,8	0 ,04	0 ,06	0 ,06

*) Ein Fehler in den Angaben.

Tabelle *F.*

$d = 1'''$; $E = 8'',1 - 0'',3 = 7'',8$.

c.	*B.*	*W.*	*δ.*
1″,8	0″,30	0″,27	0″,27
2 ,8	0 ,15	0 ,15	0 ,15
3 ,8	0 ,08	0 ,09	0 ,09
4 ,8	0 ,06	0 ,05	0 ,05
5 ,8	0 ,03	0 ,03	0 ,03
6 ,8	0 ,02	0 ,01	0 ,01

Ich glaube, man wird nicht verlangen, dafs ich eben so auch die übrigen Tabellen durchgehe; überall stimmen W und δ überein.

Allein aufserdem, dafs diese Beobachtungen die Richtigkeit der obigen Regel bestätigen, haben sie noch das Gute, dafs sie den Streit über die Lage der Normallinien im ruhenden und bewegten Auge entscheiden. Wendet man nämlich hinter dem Kartenblatte das Auge nach einer beliebigen Richtung, indem man es um seinen eigenen Mittelpunkt herumdreht, immer fallen C und b oder C und a zusammen, je nachdem das Licht durch die Oeffnung B oder A in's Auge dringt. Hält man nun diese Oeffnungen für die Pupille selbst, und läfst demnach das Auge sich um seinen Mittelpunkt so drehen, dafs die Pupille erst nach B und dann nach A kommt, so fällt das erste Mal C mit b, das andere Mal C mit a zusammen, und keineswegs decken sich, wie Volkmann angiebt, in den verschiedenen Lagen des Auges diejenigen Punkte, welche in einer geraden, durch den Mittelpunkt des Auges gezogenen Linie stehen, freilich auch nicht nach Mile diejenigen, welche in einer durch F gezogenen Linie stehen, wenn gleich diese Annahme der Wahrheit näher kommt, sondern streng genommen decken sich nur diejenigen Punkte, welche in demselben rückwärts verlängerten Strahlenkegel liegen, dessen Basis die Pupille und dessen Spitze der dem Auge zunächst liegende Punkt ist. In der That ist es schwie-

Digitized by Google

rig, die Sache mit einer recht sicheren Beobachtung zu belegen, weil das Auge diejenigen Bilder nur schwach auffafst, welche seitwärts von der Augenaxe auf die Retina fallen, und somit die Entscheidung immer unsicher erscheint. Doch der folgende Versuch kann kaum täuschen.

In A (Fig. 7) befinde sich eine Lichtflamme, das davon etwa 12 Zoll entfernte Auge O werde erst auf A gerichtet, dann seitwärts abgelenkt, so dafs die Pupille von p nach p' komme; schiebt man jetzt dicht beim Auge ein Kartenblatt BC ein, so wird man ziemlich genau den Moment wahrnehmen, in dem die Lichtflamme verschwindet; diefs geschieht aber offenbar dann, wenn der Schatten vom Kartenblatt auf die Pupille fällt, d. i. wenn der letzte Strahl AB nicht mehr in's Auge gelangt. Wenn man nun das Kartenblatt anhält und das Auge nach A zurückwendet, so sieht man die Flamme weit vom Blatte entfernt, nämlich in einem Winkelabstande $= ApB$. Je näher das Kartenblatt am Auge steht, desto bedeutender wird dieser Winkel und zugleich wird die bei zu grofser Entfernung jedesmal vorhandene Täuschung völlig verschwinden. Strenger genommen fällt übrigens das Bild von B für die Pupille p' mit denen aller Punkte im Kegel P' und für die Pupille p mit allen Punkten im Kegel P zusammen.

V. *Ueber die erste Entstehung der Krystalle; von H. F. Link.*

Die Vergleichung der organischen Körper mit den unorganischen, der Grundbildung nach, mufste darauf führen, auch die letzteren einer mikroskopischen Untersuchung zu unterwerfen, was mit den ersteren oft genug

geschehen war. Es schien mir zweckmäfsig, die unorganischen Körper bei ihrem ersten Entstehen, also an frisch bereiteten Niederschlägen zu betrachten, und zwar unter den gehörigen Vergröfserungen. Ein vorzüglich helles Plössel'sches Mikroskop diente mir zu diesem Zweck, und ich wandte in allen Fällen, von denen ich reden werde, eine Vergröfserung von 600 Mal im Durchmesser an.

Ich löste gewöhnliche Kreide in reiner Salpetersäure auf, filtrirte und schlug durch eine Auflösung von kaustischem Kali nieder. Der Niederschlag bestand (Fig. 1 Taf. III) aus kleinen kugelförmigen Körpern, die oft gleichsam drusenförmig verwachsen schienen. Hier und da sah man zwei Körner an einander gelegt, die gar oft in einander übergegangen waren, so dafs man keine Trennungslinien bemerkte. Der Niederschlag wurde auf dem Filtrum gelinde getrocknet, und dann untersucht. Man bemerkte deutlich Fig. 2, dafs die Körner hier und da eine eckige Gestalt angenommen haben.

Statt Kreide wurde Carrarischer Marmor in Salpetersäure aufgelöst und durch eine Auflösung von kaustischem Natron niedergeschlagen. Es erschienen eben solche Körper wie Fig. 1, nur waren einige schon etwas ringförmig wie Fig. 5. Durch Austrocknen wurden die Körner ebenfalls mehr eckig.

Kalkwasser, durch kohlensaures Gas niedergeschlagen, gab einen Niederschlag, der, frisch betrachtet, aus meistens sehr kleinen, hin und wieder aber gröfseren und zusammengehäuften Körnern bestand (Fig. 3 Taf. III). Ich liefs ihn eine Stunde auf einem warmen Ofen unter der Flüssigkeit stehen, und nun sah man, Fig. 4 Taf. III, im Ganzen weit mehr gröfsere, weit mehr zusammengehäufte Körner, auch darunter einige vollkommene Rhomboëder. Nachdem der Niederschlag Tag und Nacht in einem warmen Ofen unter der Flüssigkeit gestanden hatte, waren (Fig. 5 Taf. III) sehr wenig kleine Körner noch

übrig; sie hatten sich vergrösert, und gingen ganz deutlich aus der kugelförmigen in eine unregelmäfsig eckige und endlich in eine rhomboëdrische Gestalt über. Hin und wieder sah man (*a*) ringförmige Körner, ähnlich den Ringen, welche Ehrenberg in der Kreide beobachtet hat [1]). Der Niederschlag von kohlensaurem Kalk zeigte sich auf eine ähnliche Weise, als zu Chlorcalcium, in Wasser aufgelöst, eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gesetzt wurde. Zuerst bestand er aus kleinen Körnern; als er aber eine Stunde unter der Flüssigkeit in der Wärme gestanden hatte, war er ganz und gar in mehr oder weniger regelmäfsige Rhomboëder verwandelt. Auf eine gleiche Weise verhielt sich auch der Niederschlag, als umgekehrt eine Auflösung von Chlorcalcium einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak eingetröpfelt wurde. Zuerst ganz aus kugelförmigen Körpern bestehend, erschien er nach einigen Stunden in der Wärme unter der Flüssigkeit in der Gestalt von grösseren Kugeln, Ringen und Rhomboëdern. Da man hier deutlich sah, wie einzelne kleine Körner durch Zusammengehen in grösere und endlich in Rhomboëder verwandelt waren, so habe ich etwas davon Fig. 6 Taf. III abbilden lassen.

Als ich eine Auflösung von Chlorcalcium durch eine Auflösung von kaustischem Natron niederschlug, entstanden zuerst viele Körner, wie gewöhnlich, auch bemerkte man einen kleinen prismatischen Körper darunter. Als der Niederschlag einige Stunden unter der Flüssigkeit in der Wärme gestanden hatte, erschienen mehr Prismen, und bald nachher verwandelten sich alle Körner in Prismen, unter denen sich auch einzelne Rhomboëder fanden. Offenbar hatte sich die Kalkerde im Zimmer, und noch mehr beim Ausbreiten auf einer Glasplatte, beim Beobachten und Zeichnen mit Kohlensäure verbunden, und war zu Arragonit und Kalkspath geworden. Be-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIX S. 101.

Digitized by Google

kanntlich hat G. Rose durch merkwürdige Beobachtungen gezeigt, dafs es auf die Temperatur ankommt, ob Krystalle von Arragonit oder Kalkspath entstehen. Ich habe den Gegenstand in diesen Versuchen nicht weiter verfolgt.

Als ich in eine Auflösung von kohlensaurem Kalk (Kreide) und Salpetersäure Schwefelsäure tröpfelte, entstand ein Niederschlag, der ganz und gar aus langen prismatischen Krystallen bestand, deren Gestalt sich schwer genau angeben liefs, doch erkannte man eine geschobene Säule. Körner waren nicht zu sehen. Es wurde nun Chlorcalcium in Wasser gelöst, Schwefelsäure hinzugetröpfelt und der Niederschlag sogleich mit der gröfsten Geschwindigkeit untersucht. Hier erschienen nun viele Körner und zugleich prismatische Krystalle, wie vorher, nur viel kleiner.

Chlorcalcium in Wasser gelöst und mit Oxalsäure niedergeschlagen, gab Körner, die zum Theil eckig, fast rhomboëdrisch erschienen.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisen durch Liquor ammonii caustici niedergeschlagen, lieferte kleine Körner, die aber zum Theil in durchsichtige Platten von ganz unregelmäfsigem Umrifs übergegangem waren. Noch auffallender zeigte sich dieses, als schwefelsaures Kupfer durch liquor Natri caustici niedergeschlagen wurde. Man sah nichts als durchsichtige Platten, in denen man aber doch bei scharfer Betrachtung kleine Körner, oder auch gröfsere, unregelmäfsige, sah. Schwefelsaures Zink durch Natrum caust. niedergeschlagen, verhielt sich ganz wie Eisen. Blei unterschied sich von den vorigen Metallen. Neutrales essigsaures Blei durch Natrum caust. niedergeschlagen, lieferte kleine und gröfsere gesonderte Körner, die sich oft zuvor zusammenstellten.

Neutrales essigsaures Blei durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen, gab spiefsige Krystalle, oft hin und her gebogen, deutlich aus Körnern zusammengesetzt.

Digitized by Google

Dieselbe Bleiverbindung durch Schwefelsäure niedergeschlagen, lieferte viele Körner und Prismen, die kreuzweis zusammengewachsen waren. Eben dieselbe durch Hydrochlorsäure niedergeschlagen, zeigte so sonderbare Formen, dafs ich davon eine Abbildung Fig. 7 Taf. III gegeben habe. Doch sind dabei die Körner nicht zu verkennen.

Schwefelsaures Kupfer durch Schwefelstoffgas niedergeschlagen, lieferte Platten, an denen man doch den Ursprung aus Körnern deutlich erkennen konnte. Ich habe sie Fig. 8 Taf. III abbilden lassen. Neutrales essigsaures Blei auf eine ähnliche Weise behandelt, gab Platten, wie Kupfer, aber auch zugleich viele lose, rundliche und eckige Körner.

Die Niederschläge der Metalle durch Cyaneisenkalium zeigten ebenfalls Platten. Das Berlinerblau war am deutlichsten zusammengesetzt, weniger deutlich Cyanzink und noch weniger Cyankupfer, und zugleich waren mit dem letzteren auch längliche, aber sehr unregelmäfsige Körper vorhanden.

Schwefelsaures Eisen durch Gallentinktur niedergeschlagen, lieferte sehr unregelmäfsige Körner.

Kampher in Weingeist aufgelöst und durch Wasser niedergeschlagen, zeigte Körner, die aber sehr bald in gröfsere übergingen und dabei deutlich zusammenflossen.

Von allen diesen Niederschlägen habe ich Zeichnungen durch Hrn. Schmidt machen lassen, einen, besonders in anatomisch-botanischen Abbildungen sehr geübten und geschickten Künstler. Die Zeichnungen zu den beikommenden Figuren hat er ebenfalls gemacht. Er zeichnet nur was er sieht, und läfst sich gewifs nichts einreden. Alle Zeichnungen sind übrigens unter meinen Augen gemacht und immer von mir mit der Natur verglichen.

Es folgt aus diesen Untersuchungen:

1) dafs alle Niederschläge, sie mögen in Krystalle

Digitized by Google

übergehen oder nicht, zuerst aus kleinen kugelförmigen Körpern bestehen, und durchaus nicht die Krystallgestalt haben, die sie nachher zuweilen annehmen;

2) dafs diese kugelförmigen Körper keinesweges fest oder vielmehr starr und hart sind, sondern dafs sie deutlich in einander übergehen und zusammenfliefsen;

3) dafs erst, nachdem jene kugelförmigen Körper in gröfsere Massen zusammengegangen sind, die dem Körper eigenthümliche Krystallisationskraft erweckt wird, wodurch dann ein symmetrischer starrer Körper entsteht.

Diese Untersuchungen widerlegen völlig Haüy's Lehre, sofern er nämlich die Krystalle aus ursprünglich geformten kleineren Krystallen entstehen läfst, und noch mehr die Lehre der Physiker (z. B. Lamé's), welche, in Rücksicht auf Haüy's System, ursprünglich verschieden gebildete Atome annehmen. Ja wir sehen deutlich, dafs die Starrheit, oder, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, die Festigkeit keine ursprüngliche Eigenschaft der Materie ist, sondern dafs sie sich zuerst immer biegsam oder flüssig zeigt.

In welchem Zustande sind nun die ursprünglichen kugelförmigen Körper? Ich habe sie für Bläschen gehalten, und geglaubt, dafs sie eben so in einander zusammengehen möchten, als kleinere Seifenblasen in eine gröfsere. Indessen weifs ich doch auch nichts dagegen zu sagen, wenn sie Jemand für Tropfen hält, bestehend aus einer dichteren Flüssigkeit, als die umgebende. Solche Tropfen können leicht aus kleineren in gröfsere zusammenfliefsen; man erinnere sich hiebei nur der Quecksilberkügelchen. Vielleicht sind aber die Kügelchen aller Flüssigkeiten, und somit aller ursprünglichen Körner, Bläschen mit Wärmestoff gefüllt.

Die Starrheit entsteht mit der Krystallisation, und ist höchst wahrscheinlich eine Polaritäts-Erscheinung.

Die Beobachtungen, welche Ehrenberg in der oben erwähnten Abhandlung erzählt und durch Figuren

erläutert hat, kommen mit den obigen gar wohl überein. Er hat gefunden, dafs die kleinsten Theile von vielen Mineralien, ja sogar von Feldspath und Quarz, aus kleinen Kügelchen bestehen, die gar oft reihenweise an einander liegen. Verbunden mit dem, was oben gesagt wurde, möchte wohl der Schlufs nicht fern seyn, dafs die ursprünglichen Theilchen aller unorganischen Körper aus kugelförmigen Körpern bestehen, und dürfen wir Bläschen sagen, so würde sich dieses auch auf die organischen, folglich auf alle Körper ausdehnen lassen.

Solche mikroskopische Untersuchungen, wenn sie noch weiter ausgedehnt und mannichfaltiger angestellt werden, können uns nicht allein mineralogische Kennzeichen liefern, sondern auch auf die Lehre von der Entstehung und Bildung der Mineralien in geologischer Hinsicht Einflufs haben.

VI *Analcim vom Magnetberge Blagodat im Ural.*

Dieser Analcim, von Menge für Sodalith und von Breithaupt für ein neues Mineral (Kuboit) gehalten, kommt in Magneteisen theils grobkörnig, theils in Hexaëdern vor, mit Spaltbarkeit parallel den Hexaëderflächen, ist röthlichweifs, grünlichweifs, grünlichgrau bis lauchgrün, hat Fettglanz, zuweilen dem Glasglanz nahe kommend; an den Kanten stark durchscheinend; Härte über der des Apatits; spec. Gew. =2,245 bis 2,271 (Breithaupt). Decrepitirt vor dem Löthrohr, wird erst weifs und undurchsichtig, dann an den Kanten zu blasigem Glase schmelzend. Nach Dr. Henry's, in H. Rose's Laboratorium ausgeführter Analyse besteht er aus: Natron 11,86, Kali 0,55, Kalk 0,35, Thonerde 22,58, Kieselsäure 57,31, Wasser 9,00 (Summe 101,68). Der vom Fassathal enthält nach H. Rose: Natron 13,53, Thonerde 22,99, Kieselsäure 55,12, Wasser 8,27 (Summe 99,91), also kein Kali und Kalk. (G. Rose's Reise nach dem Ural u. s. w., Bd. I. S. 316.)

VII. *Ueber mehrere neue Vorkommnisse des Selens; von Carl Kersten in Freiberg.*

1) Untersuchung dreier selenhaltiger Mineralien von Tannenglasbach bei Hildburghausen.

Im Frühjahre vorigen Jahres überschickte mir Hr. Buchhändler Meier in Hildburghausen eine Parthie Erzstufen, um dieselben auf einen Gehalt an Silber, Blei und Kupfer zu untersuchen. Bei dem Probiren dieser Erze auf trocknem Wege entwickelten einige einen sehr starken Selengeruch, was mich veranlafste, den übriggebliebenen Rest derselben sorgfältiger zu untersuchen. Hierbei ergab sich dann, dafs unter den gedachten Erzen sich drei von einander im Aeufsern verschiedene, selenhaltige Mineralien befanden, wovon das eine dem von Hrn. Prof. H. Rose untersuchte Selenkupferblei vom östlichen Harze [1]) im Allgemeinen sehr nahe kommt, das andere zwar die nämlichen Bestandtheile wie dieses hat, aber in seiner quantitativen Zusammensetzung von ihm abweicht, das dritte endlich *selenichtsaures Bleioxyd* ist.

Ueber das Vorkommen dieser selenhaltigen Mineralien hat mir Hr. Bergamts-Auditor Hallbauer, welcher während dieses Sommers die bergmännischen Untersuchungen Hrn. Meier's im Herzogthum Meiningen leitete, folgende Notiz mitgetheilt.

Diese Mineralien kommen auf der Grube *Friedrichsglück* vor. Diese liegt am westlichen Abhange des Thüringer Waldes, etwa $3\frac{1}{2}$ Stunde nördlich von Eisfeld, im sogenannten Glasbachgrunde, in der Nähe des Dorfes Gabel. Die Grube ist erst vor einigen Jahren von einer Eigenlöhnerschaft aufgenommen und

1) Siehe d. Annal. Bd. III S. 281.

Digitized by Google

später von Herrn Meier erkauft worden. Die dortigen Erze bestehen, aufser den erwähnten Selenmineralien, in Kupferkies, Malachit, schlackigem Kupferbraun und Bleiglanz, und brechen auf einer gangartigen, im Thonschiefer des Uebergangsgebirges aufsetzenden Lagerstätte, welche, aufser jenen Erzen, hauptsächlich Kalkspath, Spatheisenstein, Quarz und Flufsspath führt. Die Mächtigkeit dieser Lagerstätte ist stellenweise nicht weniger als einen halben Lachter; durch den in der Nähe vorkommenden Porphyr aber wird diese Lagerstätte nach beiden Seiten ihrer Längenerstreckung unterbrochen oder gänzlich abgeschnitten.

Nächst den genannten Erzen kommt noch Eisenglanz, theils in Kalk- und Eisenspath eingesprengt, theils in zarten Schuppen mit Manganmulm zusammen, in oft sehr grofsen drusenartigen Räumen des Kalkspaths vor.

No. I. Selenkupferblei.

Die äufseren Charaktere dieses Minerals sind, nach meinem Hrn. Collegen, Prof. Naumann, welcher sie, so wie die des zweiten Minerals, bestimmte, folgende:

Form: Klein- und feinkörnige Zusammensetzung.
Farbe: Dunkelbleigrau.
Glanz: Metallglanz, ziemlich stark.
Strichpulver: Graulichschwarz.
Strich: Glänzend.
Härte: 2,5 (härter als Gyps, weicher als Kalkspath) milde.
Spaltbarkeit der einzelnen Individuen sehr deutlich nach mehreren Richtungen (vielleicht hexaëdrisch?).
Spec. Gewicht: 6,96 ... 7,04 (nach meiner Wägung).

Im Allgemeinen hat das Mineral sehr viel Aehnlichkeit mit körnigem Bleiglanz, und unterscheidet sich von diesem nur allenfalls durch etwas dunklere Farbe. — Von dem Harzer Selenkupferblei ist es hauptsächlich durch seine Farbe unterschieden; denn diese ist bei dem

Digitized by Google

zuletztgenannten Minerale, nach der a. a. O. von Zinken mitgetheilten Charakteristik desselben, lichter als beim Selenblei; ferner dadurch, dafs es nicht messinggelb und veilchenblau, wie dieses, angelaufen erscheint.

Auch die Begleiter des Hildburghäuser Selenkupferbleies sind andere, als die des Harzer, so wie der anderen daselbst vorkommenden Selenfossilien, und bestehen in Malachit, ferner einem dem Grünbleierze im Aeufseren ähnlichen Minerale, das ich später als *selenichtsaures Bleioxyd* erkannte, schlackigem Kupferpecherz und Quarz, mit welchen beiden letztgenannten Bergarten es zum Theil stark verwachsen ist.

A. Vorläufige Analyse.

Wird das Mineral für sich in einem Glaskolben erhitzt, so decrepitirt es zuerst schwach. Dann bildet sich, noch vor dem Rothglühen, unter Verbreitung eines starken Selengeruches, ein, verhältnifsmäfsig starkes, zunächst der Probe stahlgraues, weiter von derselben entfernt, *rothes* Sublimat von Selen. Auch bei der Erwärmung in einem 8 Zoll langen Glaskolben bildet sich ein starkes Sublimat von Selen, und hierdurch unterscheidet sich dieses Mineral von dem Selenkupferblei, dem Selenbleikupfer, desgleichen von dem Selenblei vom Harze, welche sämmtlich, nach Hrn. Rose, kein Sublimat von Selen beim Erhitzen im Kolben geben [1]).

Während dieser Sublimation von Selen bläht sich

1) Hierbei erlaube ich mir zu bemerken, dafs sich jedoch auch aus reinen Stücken Selenblei von Tilkerode und von Freiberg beim Erhitzen in langen, an einem Ende zugeblasenen Glasröhren, Selen in geringer Menge sublimirte. Eine Untersuchung dieser Mineralien auf trocknem Wege erwies, dafs sie nur Selen, Blei und kleine Antheile von Eisen, allein keine Spur von Kobalt oder Quecksilber enthielten. — Da nun dieses Verhalten darauf hindeutet, dafs in den von mir untersuchten Abänderungen von Selenblei eins der darin enthaltenen Metalle mit 2 Atomen Selen verbunden vorkomme, so

Digitized by Google

das Mineral etwas auf, und schmilzt erst nach einiger Zeit zu einer, in der Glühhitze halb durchsichtigen, nach dem Erkalten schwarzen, an den Rändern gelben Masse. Diese verliert bei längerer Erhitzung ihre Flüssigkeit, wird starr und zeigt auf der Oberfläche kupferrothe Punkte.

Beim Erhitzen in einer offenen Glasröhre sublimirt sich ebenfalls, noch vor dem Schmelzen des Minerals, viel Selen unter Verbreitung eines starken Selengeruchs. Später giebt sich deutlich ein, wiewohl schwacher, Geruch nach schweflichter Säure zu erkennen; auch wird ein, in das höher gehaltene Ende der Röhre gebrachtes angefeuchtetes Lackmuspapier stark geröthet. Bei länger fortgesetztem Glühen verwandelt sich das rothe Sublimat in einen Ring von weifsen, nadelförmigen Krystallen, welche nach dem Erkalten der Glasröhre Feuchtigkeit anziehen, zum Theil zerfliefsen und stark sauer reagiren. Während der Abkühlung der Glasröhre zeigt sich, unterhalb des weifsen Ringes, wiederum ein rother Anflug von Selen.

Bei dem Erhitzen des Minerals auf Kohle stöfst dasselbe, so wie es mit der Löthrohrflamme berührt wird, einen braunrothen Rauch aus, verbreitet einen starken Selengeruch, und auf der Kohle erzeugt sich, in einiger Entfernung von der Probe, ein starker schwarzgrauer, stark glänzender Beschlag. Nach dem Schmelzen des Minerals bildet sich zunächst der Probe ein zweiter Beschlag, welcher in der Wärme tief citrongelb und nach dem Erkalten schwefelgelb ist.

Nach längerem Blasen bleibt eine schlackige Masse zurück, welche zum Theil eine schwarze, zum Theil kupferrothe Farbe zeigt.

Beim Schmelzen der Schlacke mit Borax, auf Kohle

möchte ich fast vermuthen, dafs das Eisen darin in einer dem Schwefelkies (Fe) analogen Verbindung mit Selen, nämlich als $FeSe^2$ sey.

K.

Digitized by Google

im Reductionsfeuer, nimmt letztere eine beryllgrüne Färbung an; zugleich bildet sich ein graues geschmeidiges Metallkorn, das beim Schmelzen im Oxydationsfeuer die Kohle mit Bleioxyd beschlägt. Löst man eine kleine Menge des auf Kohle abgerösteten Minerals am Platindrahte in Borax im Oxydationsfeuer auf, so erhält man eine, in der Wärme gelbe, erkaltet grünliche Perle, welche einige Augenblicke mit Zinn auf Kohle geschmolzen, nach dem Abkühlen undurchsichtig und kupferroth erscheint, bei fortgesetztem Blasen auf Kohle einen Bleibeschlag giebt, vollkommen durchsichtig wird und nach dem Erkalten eine rein *vitriolgrüne* Farbe zeigt. Hierbei wird metallisches Kupfer ausgefällt. Wird das Mineral mit Soda gemengt und das Gemenge im Glaskolben erhitzt, so bildet sich kein graues metallisches Sublimat. — Durch eine Silberprobe mittelst des Löthrohrs wurde ein kleines Silberkorn erhalten.

Aus diesen Versuchen resultirt, dafs das Mineral aus Selen, Blei, Kupfer und geringen Mengen von Eisen, Silber und Schwefel besteht, aber kein Kobalt, Quecksilber u. s. w. enthält.

Salpetersäure von mäfsiger Stärke wirkt auf das Mineral schon in der Kälte ein, und es scheidet sich während der Auflösung des Bleies und Kupfers Selen aus. Bei Unterstützung von Wärme wird das Mineral von Salpetersäure sehr bald zersetzt, wobei sich eine anfangs röthliche, später weifse Salzmasse bildet, welche sich langsam in verdünnter Salpetersäure auflöst. Die Auflösung besitzt eine grünlichblaue Farbe. Chlorwasserstoffsäure bewirkt darin einen weifsen krystallinischen Niederschlag von Chlorblei, welches in heifsem Wasser ohne Rückstand wieder aufgelöst wird. Diese Auflösung scheint ein wenig zu opalisiren; salpetersaurer Baryt bewirkt in der sauren Auflösung des Minerals nur einen höchst geringen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Aufser diesen Spuren von Schwefel und Silber befinden sich in

Digitized by Google

der Auflösung nur noch Blei, Kupfer, Selen und geringe Mengen von Eisen.

B. Quantitative Analyse.

Die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung dieses Minerals geschah durch Behandlung desselben mit Chlorgas, die Bestimmung des Bleies und Kupfers überdiefs noch durch Auflösen des Minerals in Salpetersäure, Fällung des Bleies durch Schwefelsäure und Abscheidung des Kupfers durch Kalihydrat in der Wärme.

Bei der Analyse dieses und des folgenden Minerals, mittelst Chlorgases, befolgte ich denselben Gang, den H. Rose bei der Analyse der Harzer Selenfossilien eingeschlagen hat, liefs jedoch das aus Kochsalz, Braunstein und concentrirter Schwefelsäure entwicklte Chlorgas, vor dem Trocknen über Chlorcalcium, noch durch Wasser streichen.

Die Zersetzung des Minerals durch Chlorgas beginnt schon vor dem Erhitzen der Glaskugel.

Zum Gelingen dieser Analysen ist es unumgänglich nothwendig, die von H. Rose angegebenen Vorsichtsmafsregeln streng zu beobachten, namentlich mufs das Chlorgas nur ganz langsam über das Mineral streichen, dieses nur ganz gelinde erhitzt werden, und der rechtwinklich gebogene Schenkel der Röhre, durch welche das Chlorselen abdestillirt wird, einen Durchmesser zwischen $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{4}$ Zoll haben. — Wird die Kugel zu stark erhitzt, so verflüchtigt sich nicht allein stets etwas Chlorblei (denn dieses ist nicht so feuerbeständig, wie man zuweilen annimmt), sondern die nicht flüchtigen Chlormetalle setzen sich auch zuweilen so fest an die Glaskugel an, dafs sie sich nur schwierig von dieser, selbst bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, trennen lassen.

Nachdem sich kein Chlorselen mehr bildete, liefs ich den Apparat erkalten, und nahm die nicht flüchtigen Chlormetalle in der Glaskugel, mit Hülfe von Chlorwas-

serstoffsäure in Wasser auf. Die Auflösung wurde nun von dem Rückstande, welcher aus reinen Quarzkörnern, die dem Minerale beigemengt waren, und Spuren von Chlorsilber bestand, filtrirt. Hierauf wurde sie zur Fällung des Bleies mit Schwefelsäure versetzt, langsam zur Trocknifs verraucht, und der Rückstand bis zur gänzlichen Verflüchtigung der überschüssigen Schwefelsäure erhitzt. Man behandelte nun die Salzmasse mit Wasser und einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, filtrirte das schwefelsaure Blei ab, und schlug aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Kupfer durch Kalihydrat in der Wärme nieder. — Nach dem Glühen und Wägen wurde dasselbe wieder in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die geringe Menge von Eisenoxyd durch Aetzammoniak niedergeschlagen. Die Fällung des Selens aus der Flüssigkeit in der Flasche, in welcher die flüchtigen Chlormetalle aufgefangen worden waren, geschah durch schwefligtsaures Ammoniak. Die Flüssigkeit wurde nämlich zuvor so lange mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und erwärmt, bis sich kein Chlor mehr entwickelte, dann mit schwefligtsaurem Ammoniak bis zum Sieden erhitzt, und endlich das reducirte Selen abfiltrirt. Diese Operation mufste fünf und sechs Mal wiederholt werden, indem nach dem Abfiltriren des Selens, auf erneuerten Zusatz von schwefligtsaurem Ammoniak, wiederum Selen niederfiel.

Da das Papierfilter, worauf man das Selen bringt, sowohl durch das öftere Durchfiltriren der heifsen Flüssigkeit, als durch das hierdurch nöthig wiederholte Aussüfsen ungemein leidet und leicht beschädigt wird, so ist es vortheilhafter, die Filtration des Selens, statt durch Papier, durch *Amianth* (wie diefs von Berzelius bei der Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen u. s. w geschieht), welcher zuvor mit Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, dann gewaschen, geglüht und gewogen worden ist, vorzunehmen. Nachdem man das Selen darauf fil-

trirt hat, wird die Masse in wasserfreier Luft bei 100° C. getrocknet und hierauf das Gewicht des Selens bestimmt. — Zur Controle wird der Amianth mit dem Selen noch bis zur Verflüchtigung desselben geglüht und dann gewogen. Aus der nach der Abfiltration des Selens zurückgebliebenen Flüssigkeit schlug Aetzammoniak noch eine Spur Eisenoxyd nieder, das dem zugefügt wurde, welches aus den nicht flüchtigen Chlormetallen erhalten worden war. Der Silbergehalt des Minerals wurde auf trockuem Wege bestimmt.

Nach dem Mittel von zwei Analysen wurden aus 2,000 Grm. des Minerals erhalten: 1,574 Grm. schwefelsaures Blei, 0,201 Grm. Kupferoxyd, 0,600 Grm. Selen, 0,090 Grm. Quarz und 0,040 Grm. Eisenoxyd.

Der Silbergehalt des Minerals wurde zu 2 Loth im Centner =0,0568 Proc. gefunden.

Da nun in 1,574 Grm. schwefelsaurem Blei 1,0748 Blei, und in 0,201 Grm. Kupferoxyd 0,1604 Grm. Kupfer enthalten sind, so besteht das Mineral in 100 Theilen aus:

Blei	53,74
Kupfer	8,02
Selen	30,00
Quarz	4,50
Eisenoxyd	2,00
Silber	0,05
Schwefel	Spur
	98,31.

53,74 Blei nehmen 20,52 Selen auf, um PbSe zu bilden, und 8,02 Kupfer 5,01 Selen, um Cu_2Se, und 10,02, um CuSe zu erzeugen. Die Gesammtmenge des Selens, welche also, bei der letzten Annahme vom Blei und Kupfer aufgenommen wird, beträgt 20,52 + 10,02 = 30,54. Offenbar ist demnach in dem zerlegten Minerale das Kupfer als CuSe enthalten. In diesem Falle müfste also

das-

Digitized by Google

dasselbe, beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen, die Hälfte des Selens, welches mit dem Kupfer verbunden ist, ausgeben. — Diese Vermuthung bestätigte sich vollkommen durch den nachstehenden Versuch.

6,600 Grm. des reinsten Minerals wurden in einer Röhre von strengflüssigem Glase unter Abschlufs der Luft so lange allmälig erhitzt, bis sich kein Selen mehr entwickelte. — Der Rückstand wog 0,569 Grm.; die Menge des verflüchtigten Selens betrug daher 0,031 Grm., welches der Hälfte des Selens, das in dem zum Versuche angewendeten Erze mit dem Kupfer als CuSe vereinigt ist, sehr nahe kommt. Die Zusammensetzung des untersuchten Minerals entspricht der Formel:

$$2\,PbSe + CuSe.$$

II. Selenblei mit Selenkupfer in einem neuen Verhältnisse.

Die äufseren Charaktere dieses Minerals sind folgende:

Farbe: Röthlich bleigrau, schon etwas in das Cochenillroth schielend.

Glanz: Metallglanz.

Strich: Stark glänzend.

Strichpulver: Graulichschwarz.

Härte: =2,5 bis 3, bedeutend härter, als Gyps, vielleicht so hart als Kalkspath.

Sehr milde.

Bruch: Eben im Grofsen, uneben im Kleinen mit öfteren Spuren von Spaltungsflächen.

Spec. Gewicht: 7,4 . . . 7,45 (nach meiner Wägung).

Die Begleiter dieses Minerals sind Kupfergrün, Quarz und Kalkspath.

A. Vorläufige Analyse.

Bei dem Erhitzen des Minerals in einem Glaskolben decrepitirt dasselbe zuerst, und zwar stärker als das

vorige, dann giebt es ein rothes Sublimat von Selen und schmilzt endlich zu bräunlichgelben Tropfen. Bei längerer Erhitzung werden diese starr und bilden eine schwarze aufgeblähte Masse.

In der offenen Glasröhre erhitzt, entwickelt das Mineral Selen, und angefeuchtetes Lackmuspapier, welches in dieselbe gebracht wird, röthet sich.

Mit Soda gemengt und im Glaskolben geglüht, giebt das Mineral kein Quecksilber, sondern nur eine Spur Selen aus.

Beim Erhitzen desselben auf Kohle stöfst es, unter Verbreitung eines starken Selengeruches, einen braunen Rauch aus, schmilzt sodann und beschlägt die Kohle grau metallischglänzend, später bildet sich ein Beschlag von Bleioxyd, und nach längerem Blasen bleibt eine schwarze, schlackige Masse zurück. Bei Behandlung derselben mit Borax auf Kohle im Reductionsfeuer erhält man ein blafsgrünes Glas und ein graues, ziemlich geschmeidiges Metallkorn, das die Kohle mit Bleioxyd beschlägt.

Das erwähnte Glas nimmt beim Glühen am Platindraht in der Oxydationsflamme eine gelbe Farbe an, wird aber nach der Abkühlung farblos.

Wird das gut abgeröstete Erz am Platindrahte mit Phosphorsalz im Oxydationsfeuer geschmolzen, so bekommt man ,eine blafsgrünliche Perle, welche bei der Behandlung mit Zinn auf Kohle, während des Erkaltens, undurchsichtig und braun wird. — Beim Abtreiben auf der Capelle liefert es ein kleines Silberkorn.

Gegen Salpetersäure verhält sich dieses Mineral wie das Vorige; nur ist die Auflösung blafsgrüner. Die sauer reagirende Auflösung wird von salpetersaurem Baryt erst nach einiger Zeit sehr unmerklich getrübt; Chlorwasserstoffsäure bewirkt einen Niederschlag von Chlorblei, welcher bei der Auflösung in heifsem Wasser nur eine geringe Trübung hinterläfst. Diesen Versuchen zufolge be-

Digitized by Google

steht das Mineral No. II aus Blei, Selen, Kupfer und Spuren von Silber, Eisen und Schwefel.

B. Quantitative Analyse.

Die quantitative Zerlegung des Minerals geschah nach der oben angeführten Methode.

1,700 Grm. desselben lieferten:

1,590 Grm. schwefelsaures Blei,
0,499 - Selen,
0,085 - Kupferoxyd und
0,035 - Quarz,

oder:

Blei	1,085	Grm.
Selen	0,499	-
Kupfer	0,068	-
Quarz	0,035	-
	1,687	Grm.

Der Silbergehalt wurde durch eine Löthrohrprobe zu $2\frac{1}{2}$ Loth im Centner = 0,071 Procent gefunden.

100 Theile des untersuchten Minerals wurden daher zerlegt in:

Blei	63,82
Selen	29,35
Kupfer	4,00
Silber	0,07
Quarz	2,06
Schwefel und Eisen	Spur
	99,30.

63,82 Blei nahmen 24,37 Selen auf, um PbSe, und 4,00 Kupfer nahe 5,00 Selen, um CuSe zu bilden. — Das untersuchte Mineral enthält also fast genau die Hälfte von CuSe des oben beschriebenen Selenkupferbleies; — seine chemische Zusammensetzung entspricht daher der Formel:

$$4\,PbSe + CuSe.$$

Digitized by Google

Wir kennen daher nun *drei verschiedene* natürliche Verbindungen von Selenblei mit Selenkupfer, in welchen beide Selenmetalle in einem einfachen und gewöhnlichen Verhältnisse zu einander stehen, nämlich:

1) Selenbleikupfer vom Harz — PbSe + CuSe.
2) Selenkupferblei vom Harz, und von Hildburghausen — 2PSe + CuSe.
3) Das von mir untersuchte Selenmineral von Hildburghausen — 4PSe + CuSe.

Diese einfachen bestimmten Verhältnisse, in welchen Selenblei und Selenkupfer in den genannten drei Mineralien zu einander stehen, machen es sehr wahrscheinlich, dafs sie *drei verschiedene* Mineralspecies bilden, um so mehr, als sie auch in ihren äufseren Eigenschaften von einander sehr abweichen, wie die oben mitgetheilte Charakteristik der beiden letztgenannten Verbindungen zeigt; man möchte sich daher veranlafst sehen, der in diesem Aufsatze beschriebenen *neuen* Verbindung von Selenblei mit Selenkupfer, zur Unterscheidung von den beiden, von H. Rose aufgefundenen, einen besonderen Namen zu ertheilen. — Es erscheint mir jedoch angemessener, damit Anstand zu nehmen, weil es möglich wäre, dafs vielleicht bis jetzt nur zufällig chemische Verbindungen von Selenblei und Selenkupfer in bestimmten Mischungsverhältnissen Gegenstand chemischer Untersuchungen geworden sind, und Verbindungen dieser beiden Selenmetalle wohl auch in unbestimmten Verhältnissen in der Natur angetroffen werden könnten. — Andererseits dürfte der Umstand Beachtung verdienen, dafs diejenigen Selenmetalle, welche bis jetzt mit Selenblei verbunden in der Natur angetroffen wurden, wie z. B. Selenkupfer, Selenkobalt, und wahrscheinlich auch Selenquecksilber und Selensilber, immer als Biseleniete aufzutreten scheinen. Diefs dürfte auf bestimmte Verbindungsverhältnisse zwischen Selenblei und anderen, zwar ebenfalls elektropositiven Selenmetallen hindeuten, bei denen

Digitized by Google

das höhere Seleniet gegen das Selenblei eine elektronegative Rolle spielen möchte.

III. Selenichtsaures Bleioxyd.

Mit dem unter No. I beschriebenen Selenkupferblei kommt, wie oben angeführt, ein Mineral vor, welches im Aeufseren eine grofse Aehnlichkeit mit arseniksaurem Blei und den lichten Abänderungen des phosphorsauren Bleies von Zschopau zeigt.

Seine äufseren Charaktere sind folgende:

Form: Kleine Kugeln und traubige Parthien.
Farbe: Schwefelgelb.
Glanz: Fett- bis Glasglanz.
Strichpulver: Weifs.
Bruch: Fasrig.
Härte: $=3..4$.
Spröde.
Spaltbarkeit: Deutlich nach einer Richtung.
Specifisches Gewicht: Unbekannt.

Im Glaskolben erhitzt, verknistert das Mineral zuerst ein wenig, giebt aber kein Wasser aus. Beim Rothglühen schmilzt es zu schwarzen Tropfen und es entwikkelt sich eine sehr geringe Menge Selen; bei verstärkter Hitze bildet sich aber oberhalb der Probe ein weifser Ring von selenichter Säure.

In einer offenen Glasröhre verhält es sich eben so.

Auf Kohle schmilzt das Mineral sehr leicht zu einer schwarzen Schlacke, wobei sich ein starker Selengeruch entwickelt, und gleichzeitig unter Kochen kleine graue, geschmeidige Metallkügelchen reducirt werden. Zunächst der Probe bildet sich ein bedeutender Bleioxydbeschlag, entfernter von derselben ein grauer, stark metallischglänzender von Selen. Erhitzt man das Mineral für sich in der Pincette im Oxydationsfeuer, so bemerkt man *keine* Färbung der Löthrohrflamme, ebenfalls auch nicht nach dem Befeuchten des Minerals mit Schwefelsäure.

Mit Borax im Oxydationsfeuer geschmolzen, bildet es eine in der Wärme und nach dem Abkühlen gelblichgrüne Perle. Gegen Phosphorsalz verhält es sich eben so, jedoch ist die Perle nach dem Erkalten reiner grün. Wird die Perle nach dem Abstofsen vom Platindrahte für sich auf Kohle zur Abscheidung des Bleies behandelt, und hierauf neben Zinn auf Kohle geschmolzen, so wird sie nach der Abkühlung kupferroth, und nach der Ausfällung des Kupfers durch längeres Blasen zeigt sich eine schwache Reaction auf Eisen. Mit Soda auf Kohle erhält man metallisches Blei, welches sich bei der Behandlung mit Borsäure etwas kupferhaltig zeigt, und einen Beschlag von Blei und Selen.

In Salpetersäure löst sich das Mineral in der Wärme, ohne Aufbrausen und ohne salpetrichte Säure zu entwikkeln und Selen auszuscheiden, zu einer, ein wenig in's Grüne schielenden Flüssigkeit auf. — Diese wird, nachdem sie stark angesäuert worden ist, durch Chlorbaryum nicht getrübt, wonach also das Mineral weder Schwefelsäure noch Silber enthält. — Die Auflösung enthielt nur *Bleioxyd*, *selenichte Säure* und eine sehr kleine Menge Kupferoxyd.

Das beschriebene Mineral ist daher im Wesentlichen *selenichtsaures Bleioxyd*, und sehr wahrscheinlich durch Zersetzung des Selenkupferbleies, worauf es einen Ueberzug bildet, auf dieselbe Weise entstanden, wie sich zuweilen Vitriolblei aus Bleiglanz bildete. Es liefert das *erste* Beispiel eines natürlichen selenichtsauren Salzes.

IV.

Das *schlackige Kupferpecherz* (Hausmann's muschliges Kupferbraun), welches das Selenkupferblei und selenichtsaure Blei begleitet, und sowohl unter der Lupe betrachtet, als bei dem Pulverisiren und Schlämmen ganz gleichförmig und frei von fremden Substanzen erscheint,

Digitized by Google

enthält, wie eine qualitative Untersuchung zeigte, sehr viel *selenichtsaures Bleioxyd.* Aufserdem sind seine Bestandtheile Kupferoxyd, Eisenoxyd und Wasser.

Die beschriebenen neuen Selenfossilien scheinen, für jetzt wenigstens, selten vorzukommen; denn auf eine Nachfrage meldete mir Hr. Meyer, der Besitzer der Grube Friedrichsglück in Tannenglasbach, dafs es schwer gewesen sey, aus einem Haufen von 200 Centnern Kupfererzen etwa $\frac{3}{4}$ Pfund derselben zu sammeln.

V. und VI. Selenblei und selenhaltiger Kupferkies aus dem Freiberger Bergamtsrevier.

Im Jahre 1835 kam auf der Grube Emanuel Erbstollen zu Reinsberg auf einem 2 bis 5 Zoll mächtigen Gange Selenblei in Braunspath, ähnlich wie zu Tilkerode am Harze, vor. Da ganz reine Stückchen desselben beim Erhitzen im Glaskolben Selen in Substanz ausgaben, so vermuthete ich, dafs es kein reines Selenblei sey, und stellte, um hierüber Gewifsheit zu erhalten, eine Parthie ganz reines Material durch Behandlung des erwähnten Gemenges mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure dar. — In diesem konnte jedoch weder durch das Löthrohr, noch auf nassem Wege, aufser Selen, Blei, Silber und einer Spur Eisen, kein anderes Metall, namentlich kein Kobalt, Quecksilber, Kupfer und Zinn aufgefunden werden. Da indessen in diesem Selenblei über 1 Proc. Silber enthalten ist, so könnte es wohl der Fall seyn, dafs das Silber hierin mit noch einmal so viel Selen als in dem durch Fällung gebildeten Selensilber enthalten sey, wodurch sich die ziemlich starke Ausgabe von Selen beim Erhitzen im Glaskolben erklärte.

An einigen Stücken des erwähnten Selenbleies von Emanuel bei Reinsberg befand sich *Kupferkies.* Nachdem derselbe von dem adhärirenden Braunspathe durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure getrennt worden, wurde

Digitized by Google

er auf die oben angeführte Weise auf Selen untersucht, wobei sich ein nicht unbeträchtlicher Gehalt davon zeigte.

Auch ein *brauner Mulm* oder Ocker, welcher den selenhaltigen Kupferkies begleitete, und aus Eisenoxyd, Kupferoxyd und Wasser bestand, gab beim Erhitzen in einer offenen Glasröhre ein rothes Sublimat, unter Verbreitung eines starken Selengeruches.

VII. Haarförmiges Rothkupfererz von Rheinbreitenbach.

Im Jahre 1826 fand ich in Gegenwart des Herrn Hofr. Hausmann in einem Stücke haarförmiger Kupferblüthe von Rheinbreitenbach am Rhein Selen (Schweigger's Journ. Bd. II S. 294). Die weiteren Versuche, welche ich bei dem verewigten Stromeyer anstellte, um zu ermitteln, in welchem Zustande das Selen im genannten Minerale enthalten sey, führten jedoch wegen Mangel an Material zu keinem entscheidenden Resultate. — Seit dieser Zeit bin ich mehrfach bemüht gewesen, diese Frage zu beantworten. Als Resultat meiner Versuche mit reinen hochrothen Krystallen dieses Minerals von Rheinbreitenbach und Moldava im Bannat ergab sich, dafs nur die Abänderung von Rheinbreitenbach meistens kleine Mengen von Selen enthält, dagegen die von Moldava reines Kupferoxydul ist, wie ich auch früher (a. a. O. S. 297) fand. — Da nun beide Abänderungen dieses Minerals in ihren äufseren Charakteren von einander nicht verschieden sind, so möchte Selen kein wesentlicher Bestandtheil des haarförmigen Rothkupfererzes im Allgemeinen seyn, sondern nur ein zufälliger Bestandtheil der Varietät von Rheinbreitenbach, da auch öfters das *Kupferbraun*, welches mit demselben dort vorkommt, nach meinen früheren und jetzigen Versuchen selenhaltig ist.

Digitized by Google

VIII. *Ueber den sogenannten Boulangerit;* *von J. F. L. Hausmann.*

In der reichen Sammlung Sibirischer Mineralien, welche das Göttingische academische Museum dem verstorbenen Baron von Asch verdankt, bemerkte ich schon vor längerer Zeit mehrere Stufen eines auf den Original-Etiquetten als »*güldisches Antimon von der Staroserentnischen Grube im Nertschinskischen*« bezeichneten Erzes, dessen Aeufseres auf eine von der des *Antimonglanzes* (*Grauspiefsglanzerzes*) abweichende Mischung schliefsen, und dessen Verhalten vor dem Löthrohr eine nahe Verwandtschaft mit dem *Jamesonit* vermuthen liefs. Meinem Wunsche, über die Mischung jenes Minerals genaueren Aufschlufs zu erhalten, kam die Gefälligkeit meines verehrten Collegen, des Hrn. Prof. Wöhler, entgegen, unter dessen Leitung durch Hrn. Bromeis aus Cassel, der sich bereits mit der Untersuchung ähnlicher Erze beschäftigt hatte, im academischen Laboratorium die Analyse ausgeführt wurde. Das Resultat derselben hat eine Uebereinstimmung mit der Mischung des neuerlich von Hrn. Boulanger zerlegten Erzes von Molières in Frankreich [1]) ergeben, welches auch in Lappland gefunden und vor Kurzem von Hrn. Thaulow untersucht worden [2]).

Das Sibirische Erz ist derb;
unvollkommen und verworren faserig, wie mancher *Graubraunstein* (*Manganit*);
schwärzlich bleigrau, durch den Strich sich verdunkelnd;

1) *Annales des mines, Ser. III T. VII p.* 575. — Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVI S. 484.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXI S. 216.

wenig glänzend, von einem, dem Seidenartigen etwas hinneigenden Metallglanze;
undurchsichtig;
wenig spröde;
ritzt *Bleiglanz* und wird von *Zinkblende* geritzt, daher die Härte =3.

Von drei möglichst rein ausgehaltenen Stücken wurde bei der Temperatur des Wassers von 16° C., mittelst einer hydrostatischen Wage, das specifische Gewicht bestimmt, welches aber sehr abweichende Resultate gegeben hat, indem das eigenthümliche Gewicht des einen Stückes =5,688, des anderen =5,726, und des dritten =5,911 gefunden wurde. Diese grofse Differenz rührt ohne Zweifel von der verborgenen Einmengung fremdartiger Theile her. Das letztere Resultat nähert sich sehr dem von Boulanger angegebenen specifischen Gewichte =5,97. Da aber das von ihm untersuchte Mineral etwas Schwefelkies und Quarz beigemengt enthielt, so ist seine Angabe vermuthlich auch etwas zu niedrig, daher das wahre specifische Gewicht wohl nicht unter 6,0 seyn dürfte.

Das Sibirische Erz kommt mit *Schwefelkies* vor, der theils in Krystallen, theils eingesprengt darin sich findet. Auch sind kleine Krystalle von *Arsenikkies* damit gemengt. Aufserdem wird das Erz von *Antimonglanz* begleitet, mit welchem es zuweilen so innig verwachsen ist, dafs es sich schwer davon unterscheiden läfst. An der Oberfläche haben die Stufen gewöhnlich einen Beschlag von verschiedenen gelben und braunen Farben, der offenbar durch Zersetzung des Erzes und seiner Begleiter entstanden ist. Hin und wieder dringt diefs Zersetzungsproduct weiter in das Innere ein, und nimmt dann muscheligen Bruch und Wachsglanz an, wogegen der äufsere Beschlag gewöhnlich erdig und matt ist.

Vor dem Löthrohre auf der Kohle schmilzt das Erz leicht mit Aufwallen, unter Verbreitung von Schwefel-

Digitized by Google

geruch. Die Kohle beschlägt dabei mit Antimon- und Bleioxyd, während ein Theil des Bleies sich reducirt.

Das Erz enthält, nach der Untersuchung des Hrn. Bromeis, in 100 Theilen:

Blei	56,288
Antimon	25,037
Schwefel	18,215
	99,540.

welchem die Formel $\dot{Pb}^3\dddot{Sb}$ entspricht.

Ein Goldgehalt hat sich bei der Untersuchung nicht ergeben; möglich wäre es indessen, dafs er sich in den eingemengten Kiesen befände.

Zur Bezeichnung dieses Minerals hat Hr. Thaulow den Namen *Boulangerit* in Vorschlag gebracht. Obgleich eine andere Benennung wohl zu wünschen wäre, so nehme ich doch Anstand jenem Vorschlage durch einen neuen in den Weg zu treten.

IX. *Ueber die wahre Zusammensetzung des natürlichen oxalsauren Eisenoxyduls oder des Humboldtits, verglichen mit der des künstlichen; von C. Rammelsberg.*

Bekanntlich wurde dasjenige Fossil, welches von Breithaupt in der Moorkohle von Kolozoruk bei Bilin aufgefunden und *Eisenresin* genannt worden war, von Mariano de Rivero untersucht [1]), welcher es als eine Verbindung von Oxalsäure mit Eisenoxydul erkannte. Als Resultat einer nicht weiter detaillirten Analyse bestimmte er die Menge der Bestandtheile in diesem durch seine Mischung höchst interessanten Fossil zu 53,86 Ei-

1) *Annal. chim. phys. T. XVIII p.* 207.

Digitized by Google

senoxydul und 46,14 Oxalsäure, eine Angabe, welche später von keinem Anderen revidirt, und deshalb in alle mineralogische Lehrbücher übergegangen ist.

Durch die Güte des Hrn. Prof. G. Rose erhielt ich eine kleine Menge dieses seltenen Fossils zur Analyse. Sie betrug nur 0,0895 Grm., welche durch Digestion mit Ammoniak zerlegt wurden; das abgeschiedene Eisenoxydul, welches sich gröfstentheils oxydirt hatte, wog nach dem Glühen 0,036. Aus der Flüssigkeit wurde mittelst Chlorcalcium oxalsaure Kalkerde gefällt, welche nach dem Erhitzen 0,051 kohlensaure Kalkerde gab, aus welcher noch 0,005 Eisenoxyd abgeschieden wurden. Demnach würden jene 0,0895 des Fossils an Eisenoxydul 0,0368, und an Oxalsäure 0,0379 enthalten; oder 100 Theile würden geben:

Eisenoxydul	41,13
Oxalsäure	42,40
	83,53.
Verlust	16,47.

Diese fehlenden $16\frac{1}{2}$ Proc. müssen für Wasser genommen werden, ungeachtet ich aus Mangel an Material keinen directen Versuch darüber anstellen konnte. Da der Sauerstoff des Wassers gerade halb so grofs als der der Oxalsäure ist, so läfst sich die Zusammensetzung des Humboldtits durch

$$\dot{Fe}\,\ddot{\dot{C}} + 1\tfrac{1}{2}\,\dot{H}$$

bezeichnen. Verglichen mit jenem Resultate, ist die berechnete Mischung:

	Gefunden.	Berechnet.
Eisenoxydul	41,13	41,404
Oxalsäure	42,40	42,691
Wasser	16,47	15,905
	100	100.

Digitized by Google

Unmöglich kann Mariano de Rivero die quantitative Analyse des Minerals wirklich gemacht haben, da sich ein so ansehnlicher Wassergehalt doch nicht wohl übersehen läfst. Aufserdem aber entsprechen seine Zahlen sehr schlecht der Zusammensetzung des wasserfreien neutralen Salzes; denn beide vergleichen sich folgendermafsen:

	Mar. de Riv.	Rechnung.
Eisenoxydul	53,86	49,23
Oxalsäure	46,14	50,77
		100.

Rivero's Zahlen zufolge müfste sich der Sauerstoff des Eisenoxyduls zu dem der Oxalsäure wie 1 : $2\frac{1}{2}$ verhalten, was bei einem oxalsauren Salze wohl nicht gut anzunehmen ist.

Der Humboldtit hat in der That dasselbe Ansehen wie das pulverige oxalsaure Eisenoxydul, welches man durch Fällung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit neutralem oxalsauren Kali erhält, und bei dessen Untersuchung Döbereiner 2 Atome Krystallwasser fand [1]). Ich war geneigt, in Folge der erwähnten Untersuchung auch hier $1\frac{1}{2}$ At. zu vermuthen, fand jedoch durch mehrfach wiederholte Versuche Döbereiner's Angabe bestätigt.

Es gab nämlich nach dem Glühen an offener Luft einen Rückstand von Eisenoxyd, welcher in fünf Versuchen folgenden Mengen Eisenoxydul entspricht:

I.	II.	III.	IV.	V.	
38,78	39,108	38,924	38,842	39,48	Proc.

Durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure, Zusatz von Salpetersäure, und Fällung durch Ammoniak ergab sich in drei Versuchen an Eisenoxydul:

1) Schweigger's N. Jahrb. der Chemie und Physik, Bd. II S. 90.

Digitized by Google

I.	II.	III.	
38,783	39,096	38,862	Proc.

Die berechnete Zusammensetzung für $\dot{Fe}\,\ddot{C} + 2\,\dot{H}$ ist aber:

Eisenoxydul	39,319
Oxalsäure	40,542
Wasser	20,139
	100.

Der fast durchgängig etwas geringere Eisengehalt der Versuche erklärt sich aus der Anwesenheit von hygroskopischer Feuchtigkeit in dem Salze.

Ich mufs hier noch bemerken, wie es scheint, dafs das von Breithaupt *Gelbeisenerz* genannte Fossil, welches ein basisches schwefelsaures Eisenoxydkali ist, und dessen Zusammensetzung ich schon vor einiger Zeit bestimmt habe [1]), oft bei flüchtigem Ansehen für Humboldtit gehalten wurde, mit welchem es allerdings im Aeufsern manche Aehnlichkeit hat.

X. *Ueber die Identität des Thomsonits und Comptonits; von C. Rammelsberg.*

Es ist schon von mehreren Mineralogen die Vermuthung geäufsert worden, dafs diese beiden, zur Familie der Zeolithe gehörenden Mineralgattungen in der That identisch seyen. Wenn sich diefs Resultat in Bezug auf die chemische Zusammensetzung, wie wir sogleich sehen werden, ohne allen Zweifel herausstellt, so läfst es sich auch, wiewohl weniger überzeugend, aus den naturhistorischen Charakteren beider ableiten. Nach Brooke ist der Thomsonit zwei-und-zweigliedrig; der Winkel

1) Diese Annalen, Bd. XXXXIII S. 132.

Digitized by Google

seiner geschobenen Säule beträgt 90° 40′. Der Comptonit gehört demselben Krystallsystem an; Brooke giebt den Säulenwinkel zu 91°, Brewster hingegen zu 93° 45′ an. Bei ihm sind die Abstumpfungsflächen der beiderlei Seitenkanten der Säule vorherrschend, und aufserdem zeigt er eine etwas gewölbte Endfläche, welche, nach Brewster, eine sehr stumpfe Zuschärfung von 177° 35 bildet, die auf die scharfen Seitenkanten der Säule aufgesetzt ist. Beide Fossilien stimmen ferner darin überein, dafs bei ihnen der blättrige Bruch den beiderlei Abstumpfungsflächen der Seitenkanten der Säule parallel geht. Was das specifische Gewicht anbetrifft, so schwankt das des Thomsonits zwischen 2,35 bis 2,40. Das des Comptonits vom Seeberge bei Kaaden ist, nach Zippe's Wägungen, =2,35 bis 2,38, nach den meinigen =2,37 bei 18°,5 C. Es ist folglich bei beiden dasselbe.

Wir besitzen vom Thomsonit mehrere Analysen; aufser einigen von Th. Thomson angestellten, auch eine von Berzelius des Fossils von den Kilpatrikhügeln bei Dumbarton in Schottland [1]). Der Comptonit vom Vesuv soll von Thomson untersucht worden seyn, doch ist mir seine Analyse nicht weiter bekannt. Dahingegen hat Zippe den böhmischen Comptonit aus dem Klingsteine vom Seeberge bei Kaaden zerlegt [2]), und ich habe kürzlich Gelegenheit gehabt, die Analyse des Minerals von demselben Fundort zu wiederholen. Neuerlich hat auch Melly den Comptonit von Elbogen untersucht [3]).

Diese Analysen haben folgende Resultate gegeben:

1) Jahresbericht, II. S. 96.

2) Verhandlungen der Gesellschaft des vaterländischen Museums in Böhmen vom Jahre 1836, S. 39.

3) *Biblioth. univers. Nouv. Ser. T. XV p.* 193.

Digitized by Google

	Thomsonit		Comptonit	
	nach Berzelius.	nach mir.	nach Zippe.	nach Melly.
Kieselsäure	38,30	38,735	38,25	37,00
Thonerde	30,70	30,843	32,00	31,07
Kalkerde	13,54	13,428	11,96	12,60
Natron	4,53	3,852	6,53	6,25
Wasser	13,10	13,097	11,50	12,24
Kali		0,542		
	100,17	100,497	100,24	99,16.

Der Kaligehalt scheint mir wesentlich zu seyn, obgleich Zippe versichert, dieses Alkali nicht gefunden zu haben. Seine Analyse giebt mehr Thonerde und weniger Kalkerde, was darin seinen Grund haben könnte, dafs die gefällte Thonerde während des Filtrirens mit etwas kohlensaurer Kalkerde verunreinigt wurde. Auch giebt er weniger Wasser an. Aus der Beschreibung seines Verfahrens ergiebt sich ferner, dafs er die Kieselsäure nicht abgeschieden hat, welche nach dem Gelatiniren und der unmittelbaren Filtration in der Flüssigkeit blieb.

Ich glaube, dafs die Uebereinstimmung, welche sich im Uebrigen zwischen den Zahlenwerthen der Analysen zeigt, wohl zu dem Schlusse berechtigt, dafs beide Fossilien dieselbe Mischung besitzen.

Nun hat Berzelius für den Thomsonit die Formel NS+3CS+12AS+10Aq aufgestellt, welche gleich

$$\dot{N}a^3\,\dddot{S}i + 3\,\dddot{A}l\,\dddot{S}i + 3\,\dot{H}$$

$$3(\dot{C}a^3\,\dddot{S}i + 3\,\dddot{A}l\,\dddot{S}i + 9\,\dot{H})$$

ist, während sich in seiner »Anwendung des Löthrohrs,« sowohl in der 2ten Aufl. (S. 167), als auch in der 3ten (S. 185), ein Fehler in die Formel eingeschlichen hat, indem überall $\dddot{A}l$ statt $3\,\dddot{A}l$ steht.

Die berechnete Mischung wäre demnach:

Kie-

Digitized by Google

Kieselsäure	37,403
Thonerde	31,211
Kalkerde	12,974
Natron	4,749
Wasser	13,663
	100.

Zippe hingegen, welchem die Verwandtschaft zum Thomsonit entgangen zu seyn scheint, berechnet aus seiner Analyse die Formel:

$$\dot{N}S + 2CS + 9AS + 6Aq, \text{ oder}$$
$$\dot{N}a^3 \ddot{S}i + 3\ddot{A}l \ddot{S}i + 6\dot{H}$$
$$2(\dot{C}a^3 \ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i + 6\dot{H}).$$

Die berechnete Zusammensetzung für diese in der That sehr einfache Formel wäre:

Kieselsäure	38,397
Thonerde	32,042
Kalkerde	11,839
Natron	6,500
Wasser	11,222
	100.

Sollte indefs diese Formel für den Comptonit richtig seyn, so müfste er fast noch einmal so viel Natron enthalten, als ich gefunden habe.

Zippe hat den Comptonit mit dem *Mesole* von Ferröe und dem *Mesolith* verglichen, und betrachtet sie sämmtlich als Abänderungen einer Gattung. Wirklich soll die Krystallform des Mesoliths von Hauenstein, nach der Beobachtung von Haidinger, mit derjenigen des Comptonits übereinkommen. Nun ist die Formel für die Zusammensetzung des Mesoliths von Hauenstein, nach Berzelius, wobei die Analyse von G. v. Freifsmuth zu Grunde gelegt wurde:

Digitized by Google

$$\dot{N}a\dddot{S}i + 3\dddot{A}l\dddot{S}i + 3\dot{H}$$
$$\dot{C}a\dddot{S}i + 3\dddot{A}l\dddot{S}i + 3\dot{H}$$

und die der übrigen von Fuchs und Gehlen untersuchten Varietäten:

$$\dot{N}a\dddot{S}i + 3\dddot{A}l\dddot{S}i + 2\dot{H}$$
$$2(\dot{C}a\dddot{S}i + 3\dddot{A}l\dddot{S}i + 3\dot{H}.$$

Für den Mesole von Ferröe hingegen giebt Berelius, nach seiner Analyse, folgende:

$$\dot{N}a^3\dddot{S}i^2 + 3\dddot{A}l\dddot{S}i + 6\dot{H}$$
$$2(\dot{C}a^3\dddot{S}i^2 + 3\dddot{A}l\dddot{S}i + 9\dot{H}).$$

Die Verschiedenheit in der Zusammensetzung liegt also vorzugsweise in dem Alkali- und Kalisilicat, welches im Comptonit ein Silicat, im Mesole ein Bisilicat, und im Mesolith ein Trisilicat ist. Aufserdem aber variiren diese Fossilien (so wie die Mesolithe schon unter sich) im Wassergehalt und dem gegenseitigen Verhältnifs der Hauptglieder. Zippe begreift sie unter dem gemeinschaftlichen Namen des *Peritomen Kuphon-Spaths*. Als Fundorte des Comptonits in Böhmen führt er noch den Kelchberg bei *Triebsch*, die Gegend von *Aussig*, und andere des *Mittelgebirges*, *Böhmisch-Kamnitz*, und den Kautenerberg bei *Böhmisch-Leippa*, so wie *Niemes* an.

Digitized by Google

XI. *Ueber die Zusammensetzung des Eläolithes;* *von Th. Scheerer,*

Hüttenmeister auf Modums Blaufarbenwerk in Norwegen.

Durch die Güte des Hrn. Pastor Esmark erhielt ich mehrere Stücke eines feinkörnigen weifsen Albits, welcher in der Gegend von Brevig vorkommt, und der, aufser einzelnen Hornblende-Krystallen, Parthien eines schmutzig-bräunlichen Minerals einschliefst, welches ich zum Gegenstande einer Untersuchung machte. Dasselbe hat Glas- bis Fettglanz, unebenen Bruch, ritzt Apatit und wird durch Quarz geritzt. Es trägt keine Spuren von Krystallinität an sich; nur ein Stück besitze ich, welches ein Paar wenig spiegelnde Krystallflächen zu haben scheint, aus denen sich jedoch kein Schlufs auf die Krystallform ziehen läfst. Sein spec. Gewicht, bei 13° R., ist 2,617. Vor dem Löthrohre verhält es sich folgendermafsen: Im Kolben giebt es Wasser, in der Platinzange ist es zu weifsem Glase schmelzbar, mit Borax zeigt es schwache Eisenreaction und durch Phosphorsalz wird ein Kieselerdeskelett abgeschieden. Die quantitative Untersuchung auf dem nassen Wege ergab: Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, Kalkerde, Natron und Kali.

Alle angeführten Kennzeichen und die qualitative Zusammensetzung dieses Minerals stimmen also genau mit denen des Eläolithes überein. Ich nahm damit zur weiteren Prüfung die unten angeführten drei Analysen auf folgende Weise vor: Zu jeder Analyse wurde eine besondere Quantität des Minerals fein gerieben, und darauf in zwei Theile getheilt, um mit dem einen das Wasser und mit dem zweiten die übrigen Bestandtheile zu bestimmen. Ersteres geschah durch Glühen des vorher im Wasserbade getrockneten Pulvers. Zur Aufschlie-

Digitized by Google

fsung des Minerals wurde Salzsäure angewendet, womit dasselbe nach kurzer Zeit, selbst ohne angewandte Wärme, gelatinirte. Die breiförmige Masse wurde langsam eingedampft, wieder mit Säure befeuchtet und nach einer halben Stunde mit Wasser übergossen. Die abgeschiedene, filtrirte und nachher geglühte Kieselerde wurde gewogen, und darauf mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, wodurch bei jeder Analyse eine Quantität ungelösten Albitpulvers zurückblieb, welche in Rechnung gebracht wurde [1]). Aus der von der Kieselerde abfiltrirten Flüssigkeit wurden Thonerde und Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt und schnell filtrirt. Die ausgesüfste Masse derselben ward bei den Analysen 1 und 2 wieder in Salzsäure gelöst, und dann, durch Kochen mit kaustischer Kaliauflösung in einer Silberschale, das Eisenoxyd von der Thonerde abgeschieden, welche letztere durch Salmiakauflösung gefällt wurde. Bei der Analyse 3 wurde dagegen das Gemenge der Thonerde und des Eisenoxyds erst geglüht und gewogen, und dann wieder in Salzsäure gelöst und auf die eben beschriebene Art vom Eisenoxyd getrennt. Aus der ammoniakalischen Flüssigkeit ward nun durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt. Die von dieser abfiltrirte Solution ward eingedampft, und der Rückstand zur Verjagung des Ammoniaksalzes geglüht und gewogen, welches die summarische Menge des Chlornatriums und Chlorkaliums gab. Das Kali ward alsdann auf die bekannte Weise durch Chlorplatinnatrium bestimmt. Von der Thonerde und dem Gemenge des Chlornatriums und

1) Trotz der Sorgfalt, welche ich beim Auslesen der Eläolithstücke nahm, konnte ich es nie verhindern, dafs etwas Albit in die Analyse kam. Da ersteres Mineral aber so höchst leicht aufschliefsbar ist, und auf letzteres, selbst wenn es zum feinsten Pulver verwandelt wird, Säuren keine merkbare Einwirkung zeigen, so ist bestimmt anzunehmen, dafs der eingemengte Albit keinen Einfluſs auf die Resultate meiner Analysen hatte.

Digitized by Google

Chlorkaliums wurden kleine Mengen von Kieselerde abgeschieden und zur Hauptmenge der letzteren hinzugerechnet.

Die Resultate der drei Analysen waren nun:

	1.	2.	3.
Kieselerde	44,59	44,48	44,30
Thonerde	32,14	32,03	31,60
Eisenoxyd	0,86	1,30	1,16
Kalkerde	0,28	0,24	0,32
Natron	15,67	15,76	} 20,45 [1])
Kali	5,10	5,24	
Wasser	2,05	2,06	2,10
	100,69	101,11	99,93

oder im Durchschnitt:

44,45	Kieserde
31,92	Thonerde
1,10	Eisenoxyd
0,28	Kalkerde
15,71	Natron
5,17	Kali
2,07	Wasser
100,70.	

Diese drei Analysen bestätigen nun vollkommen, dafs das untersuchte Mineral ein Eläolith war, indem sie mit den Resultaten, welche L. Gmelin und C. G. Gmelin früher von diesem Minerale geliefert haben, eine hinreichende Uebereinstimmung zeigen. Zur Vergleichung setze ich die Resultate dieser beiden Analysen her:

1) Diese Summe des Kalis und Natrons wurde aus der gefundenen summarischen Quantität des Chlorkaliums und Chlornatriums berechnet, indem angenommen wurde, dafs sich die relativen Mengen derselben durchschnitlich wie in der ersten und zweiten Analyse verhielten, also wie 15,71 : 5,17.

Digitized by Google

	Nach L. Gmelin.	Nach C. G. Gmelin.	
Kieselerde	43,36	44,19	
Thonerde	33,49	34,42	
Eisenoxyd (und Manganoxyd)	1,50	1,34	und Talk
Kalkerde	0,90	0,52	
Natron	13,36	16,88	
Kali	7,13	4,73	
Wasser	1,39	—	
	101,13	102,08.	

Diese Analysen zeigen nur darin eine erhebliche Abweichung von den meinigen, dafs sie 1 bis 2 Procent mehr Thonerde enthalten, und dafs die erstere weniger, die zweite kein Wasser giebt. Wie dem aber auch sey, so stimmen diese 5 Analysen viel besser unter sich überein, als mit derjenigen Zusammensetzung, welche der Eläolith nach der dafür angenommenen Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Na}^3\\ \dot{K}^3\end{matrix}\right\} \dddot{Si} + 3\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}$$

haben sollte. Nach dieser Formel berechnet, sollte nämlich die Zusammensetzung seyn:

41,55	Kieselerde
34,67	Thonerde
15,82	Natron
7,96	Kali
100,00	

wenn man annimmt, dafs $\frac{1}{4}$ des Natrons durch Kali ersetzt ist. Sämmtliche Analysen geben also eine nicht unbedeutende Menge Kieselerde zu viel und zu wenig Alkali, wenn man auch den Thonerdegehalt als übereinstimmend gelten lassen will. Um diese Abweichung recht einleuchtend zu machen, ist es am zweckmäfsigsten, die Zusammensetzung des Minerales aus dem vorhin angeführten Durchschnittsresultat der drei Analysen auf die

Digitized by Google

Weise zu berechnen, dafs man das Eisenoxyd, im Verhältnifs seines Atomengewichtes, in Thonerde, und die Kalkerde und das Kali, ebenfalls im Verhältnifs ihrer Atomengewichte, in Natron umwandelt, und diefs Resultat dann mit dem zusammenstellt, welches sich ergiebt, wenn man in der oben angeführten Formel nur Natron annimmt. Die Zusammensetzung des Eläolithes wird hiernach:

	gefunden:	sollte seyn:
Kieselerde	46,05	42,70
Thonerde	33,81	35,62
Natron	20,14	21,68
	100,00	100,00.

Diese numerischen Resultate unterscheiden sich zu bedeutend, als dafs man die obige Formel, aus welcher das zweite berechnet ist, gelten lassen könnte. Die gefundene Zusammensetzung entspricht dagegen sehr nahe einer anderen Formel, nämlich:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Na}^2\\ \dot{K}^2\end{matrix}\right\}\dddot{Si}+2\ddot{Al}\,\dddot{Si},$$

nach welcher der Eläolith zusammengesetzt seyn müfste aus:

45,60 Kieselerde
33,82 Thonerde
20,58 Natron
100,00.

Aber aufser dieser Abweichung in den *fixen* Bestandtheilen zwischen der bisher gebräuchlichen Formel des Eläoliths und seiner gefundenen Zusammensetzung ist noch die in meinen drei Analysen angegebene Wassermenge zu berücksichtigen. Da dieselbe nicht bei 80° R. aus dem feingepulverten Minerale entweicht, und stets in so grofser Uebereinstimmung gefunden wurde, mufs sie auch nothwendig eine wesentliche Rolle in der Zusam-

Digitized by Google

mensetzung des Minerals spielen. In der Formel läfst sich dieselbe ausdrücken durch:

$$4\left[\left\{\begin{matrix}\dot{Na}^2\\ \dot{K}^2\end{matrix}\right\}\dddot{Si}+2\dddot{Al}\,\dddot{Si}\right]+3\dot{H},$$

was folgender Zusammensetzung entspricht:

44,62	Kieselerde
33,08	Thonerde
20,13	Natron
2,17	Wasser
100,00	

während dieselbe gefunden wurde:

45,08	Kieselerde
33,10	Thonerde
19,72	Natron
2,10	Wasser
100,00.	

Es scheint jedoch mit diesem Wassergehalte eine besondere Bewandtnifs zu haben. L. Gmelin fand denselben geringer (etwa 2 Atomen wasserfreiem Eläolith und 1 Atom Wasser entsprechend), und C. G. Gmelin giebt gar keinen an. Ich lasse es daher unentschieden, ob allen Eläolithen meine aufgestellte Formel hinsichtlich des Wassergehaltes entspricht. Der Schlüssel zu diesem Räthsel könnte nun freilich darin liegen, dafs jenes Wasser mit einer bestimmten Menge Thonerde ein Hydrat bildete, welches der übrigen Verbindung in verschiedenen Verhältnissen beigemengt wäre; allein dem widerspricht einerseits der von L. Gmelin bei 1,39 Wasser gefundene Thonerdegehalt (welcher viel niedriger seyn müfste), und andererseits die Unwahrscheinlichkeit der Formeln, welche man erhält, wenn man versucht $\dddot{Al}\,\dot{H}$, oder auch andere Verhältnisse zwischen $\dddot{Al}$ und $\dot{H}$ in die Formel zu bringen.

Digitized by Google

Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht umhin, auf ähnliche geringe Wassergehalte in anderen Mineralien aufmerksam zu machen. In einer grofsen Menge von Silicaten, wie z. B. im Turmalin, Cordierit, Topas, Glimmer, Haüyn u. s. w., haben verschiedene Chemiker kleine, aber gröfstentheils sehr abweichende Wassermengen gefunden. In manchen Mineralien mögen dieselben auf Irrthümern beruhen, und z. B. in anderen flüchtigen Substanzen ihren Grund haben; allein der Beobachtungen sind zu viele und von anerkannt genauen Chemikern, als dafs man nicht einige davon als wahr anerkennen sollte. So wie aber erwiesen ist, dafs das Wasser einen wesentlichen Bestandtheil eines Minerales ausmacht, mufs es, wie gering dessen Menge nun seyn möge, auch in seiner Formel einen Platz erhalten.

Aus den angeführten Gründen erachte ich also den von mir gefundenen constanten Wassergehalt des Eläolithes noch nicht erwiesen. Es bedarf dazu mehrfacher Untersuchungen von Eläolithen verschiedener Fundorte, die mir nicht zu Gebote stehen. So viel glaube ich aber gezeigt zu haben, dafs für die fixen Bestandtheile dieses Minerales die Formel

$$\left.\begin{matrix}\dot{Na}^2\\ \dot{K}^2\end{matrix}\right\}\dddot{Si}+2\dddot{Al}\dddot{Si}$$

viel mehr Wahrscheinlichkeit habe, als die früher gebräuchliche. Für den Nephelin gilt dieselbe Formel, nur dafs kein Natron durch Kali ersetzt ist.

XII. *Zerlegung einiger Varietäten des Diallags; von Regnault.*

Die zerlegten Varietäten stammten her: No. 1 und 2 vom Traunstein im Salzburgischen, No. 3 aus Piemont,

Digitized by Google

No. 4 vom Gulsen in Steiermark, No. 5 vom Ural und No. 6 vom Ultenthal in Tyrol. Das spec. Gewicht betrug bei No. 1 und 2 (Probestücken derselben Varietät) 3,115, bei No. 3 =3,261, bei No. 4 =3,125, und bei No. 6 =3,241. No. 1 (wie 2) bildete eine blättrige Masse von grünlicher Bronzfarbe, leicht spaltbar in durchsichtige, graugrüne Blättchen. No. 3 hatte nahe dasselbe Ansehen, No. 4 war blättrig, glänzend, von kupfriger Bronzfarbe, No. 5, in Serpentin vorkommend, graugrün mit durchwachsenen Blättern, No. 6 gelbgrün mit Harzglanz.

Die Analysen gaben:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kieselsäure	51,25	51,51	50,05	56,41	52,60	55,84
Kali	11,18	14,42	15,63		20,44	Spur
Bittererde	22,88	21,78	17,24	31,50	16,43	30,37
Eisenoxydul	6,75	5,82	11,98	6,56	5,35	10,78
Manganoxydul				3,30	Spur	Spur
Thonerde	3,98	2,46	2,58		3,27	1,09
Wasser	3,32	3,32	2,13	2,38	1,59	1,80
	99,36	99,31	99,61	100,15	99,68	99,88.

In allen diesen Varietäten verhält sich der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Basen mit 1 At. Sauerstoff wie 2 : 1. Die Zusammensetzung aller entspricht also, abgesehen von der kleinen und veränderlichen Menge von Thonerde und von Wasser (obschon letzteres bei 120° C. nur theilweise entweicht), der dem Augit zukommenden Formel:

$$(\dot{Mg}^3 , \dot{Ca}^3 , \dot{Fe}^3 , \dot{Mn}^3)\dddot{Si}^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; ^{1})$$

Nur der grüne Diallag aus dem Euphotid von Corsica (*verde di Corsica*) zeigte bei einer Analyse (die wegen beigemengten Muttergesteins nicht ganz zuverlässig war) eine ganz abweichende Zusammensetzung, und gehört also nicht hierher [2]). — Der Gang der Analyse hatte übrigens nichts Eigenthümliches. Die Aufschliefsung geschah durch Glühen mit kohlensaurem Kali. (*Ann. de Min. Ser. III T. XIII p.* 147.)

1) Wie in Köhler's Analysen. — Ann. Bd. XIII S. 101. *P.*

2) S. Boulanger, Ann. Bd. XXXVI S. 483, S. 101. *P.*

Digitized by Google

XIII. *Chemische Untersuchung des Valencianits; von C. F. Plattner.*

Der Valencianit wurde bisher für Adular gehalten, und ist zuerst vom Hrn. Prof. Breithaupt von demselben getrennt [1]) und als eine eigene Species, unter obigem Namen, aufgeführt worden. Der Hauptunterschied besteht, nach Hrn. Breithaupt, nur allein in kleinen Abweichungen in den Winkeln der Krystalle, besonders in denen, welche die beiden deutlichsten Spaltungsflächen unter einander bilden. Specifisches Gewicht und Härte sind auch nach den Bestimmungen vom Hrn. Breithaupt nur sehr wenig von dem Adular abweichend. Da es nun von Interesse schien, die Ursache dieser Verschiedenheit kennen zu lernen, so habe ich vor Kurzem im Laboratorio des Hrn. Prof. H. Rose reine Krystalle des Valencianits von der Grube Valenciana in Mexico, die ich der Güte des Hrn. Prof. G. Rose verdanke, quantitativ auf ihre Bestandtheile untersucht.

1) Verhalten des Valencianits vor dem Löthrohre.

Vor dem Löthrohre zeigt er im Allgemeinen dasselbe Verhalten, wie der Adular. Wird aber ein Splitter desselben in der Pincette der Spitze der blauen Flamme ausgesetzt, so bemerkt man ganz deutlich, dafs die äufsere Flamme, sobald sie ganz rein ist, in der Nähe der Probe ähnlich wie von Kali gefärbt wird, welche Färbung beim Adular nicht so deutlich hervortritt.

1) Schweigger-Seidel's Jahrbuch der Chemie und Physik, Bd. XXX S. 322.

Digitized by Google

2) Quantitative Zerlegung in seine Bestandtheile.

6,494 Grm. des geschlämmten Minerales wurden in einer geräumigen Platinschale mit frisch bereiteter Fluorwasserstoffsäure übergossen, hierauf die nöthige Quantität von Schwefelsäure hinzugefügt und Alles mit Vorsicht bis zur Trocknifs eingedampft. Nachdem die erhaltene trockne Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet eine Zeit lang gestanden hatte, wurde bei dem Auflösen der gebildeten Salze in der nöthigen Quantität von Wasser wahrgenommen, dafs noch etwas unzersetztes Steinpulver vorhanden war. Dieses unzersetzte Steinpulver wurde durch vorsichtige Filtration von der Auflösung getrennt, und nach dem Trocknen und Glühen gewogen; das Gewicht desselben betrug 0,783 Grm. Es waren demnach aufgeschlossen: 6,494—0,783=5,711 Grm. Aus der Auflösung wurde die Thonerde nebst einer vorhandenen geringen Menge Eisenoxyds durch Ammoniak im Ueberschufs gefällt, hierauf filtrirt, getrocknet, geglüht und gewogen; ihr Gewicht betrug 1,0085 Grm. Sie hatte von dem beigemengten Eisenoxyd eine bräunliche Farbe, löste sich aber in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, bei Unterstützung von Wärme, nach Verlauf einiger Tage vollkommen auf. Die Auflösung wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und mit Kaliauflösung so lange versetzt, bis alle gefällte Thonerde wieder aufgelöst war und nur allein das Eisenoxyd zurückblieb. Das Gewicht des letzteren betrug nach dem Trocknen und Glühen 0,005 Grm. Es kommen demnach auf 100 Theile des Minerales 0,087 Th. Eisenoxyd. Die 0,005 Grm. Eisenoxyd von obigen 1,0085 Grm. abgezogen, bleiben 1,0035 Grm. Thonerde. Mithin kommen auf 100 Th. des Minerales 17,571 Th. Thonerde.

Die von der Thonerde abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit wurde mit einer Auflösung von Oxalsäure versetzt und eine Zeit lang an einem warmen Orte ruhig

Digitized by Google

stehen gelassen; da sich keine Trübung zeigte, so war die Flüssigkeit frei von Kalkerde. Sie wurde nun in einer grofsen Platinschale abgedampft, und die trockne Masse in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzug erhitzt, und mit kohlensaurem Ammoniak so lange behandelt, bis das saure schwefelsaure Salz sich in neutrales verwandelt hatte. Da ein geringer Theil dieses Salzes, auf Platindraht mit dem blauen Theil der Löthrohrflamme geschmolzen, in der äufseren Flamme nur auf Kali reagirte, so wurde das Salz in wenig Wasser aufgelöst, die Auflösung, nachdem etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden war, mit Alkohol verdünnt, und das Kali durch eine Auflösung von Platinchlorid im Ueberschufs als Kaliumplatinchlorid gefällt. Das Gewicht dieses Doppelsalzes betrug nach dem Trocknen 4,372 Grm., welche 0,8453 Grm. Kali entsprechen. Es kommen demnach auf 100 Th. des Minerales 14,801 Th. Kali.

Um die Kieselerde zu bestimmen und zugleich eine Controle für die schon aufgefundene Thonerde zu haben, wurden 2,541 Grm. des Minerales durch Schmelzen mit der dreifachen Gewichtsmenge trocknen kohlensauren Natrons aufgeschlossen, und nach dem gewöhnlichen Verfahren die Erden und das Eisenoxyd bestimmt. In der angewandten Menge fanden sich:

Kieselerde	1,698 Grm.	oder in 100 Th.	66,824 Th.
Thonerde	0,447 -	- - - - -	17,591 -
Eisenoxyd	0,002 -	- - - - -	0,080 -

Da nun nach den beiden Bestimmungen der Thonerde der Gehalt derselben ein wenig verschieden ist, so kommen, wenn man den Durchschnitt berechnet, auf 100 Th. des Minerales 17,581 Th. Thonerde.

Es sind demnach in 100 Th. des Valencianits enthalten:

Digitized by Google

Kieselerde	66,824
Thonerde	17,581
Kali	14,801
Eisenoxyd	0,087
	99,293.

Aus dieser Analyse ergiebt sich also, dafs der Valencianit und Adular in der chemischen Zusammensetzung nicht von einander verschieden sind.

XIV. *Ueber das Verhalten einiger Substanzen vor dem Löthrohre; von C. F. Plattner.*

Wenn man sich oft mit Löthrohr-Versuchen beschäftigt, so fühlt man immer mehr und mehr, von welcher Wichtigkeit die von Berzelius in seiner *Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Mineralogie* gegebene Regel ist: »Man mufs bei Löthrohr-Proben dem geringsten Umstande Aufmerksamkeit schenken, weil er oft dazu dient, Bestandtheile zu entdecken, die man zu finden nicht vermuthen konnte.« Da ich nun, diese Regel stets berücksichtigend, seit dem Erscheinen meiner Abhandlung über Löthrohr-Proben, unter dem Titel: »Die Probirkunst mit dem Löthrohr« (Leipzig, bei Ambr. Barth, 1835), noch verschiedene Erfahrungen mit Hülfe des Löthrohrs zu machen Gelegenheit gehabt habe, und sich unter diesen Erfahrungen einige befinden, welche vielleicht nicht ganz ohne Interesse für die analytische Chemie seyn dürften, so halte ich es für Schuldigkeit, solche im Nachstehenden mitzutheilen.

Digitized by Google

1) Verhalten des Molybdäns, der Molybdänsäure und des Schwefelmolybdäns für sich im Löthrohrfeuer.

Metallisches Molybdän, wie man es durch Reduction seiner Oxyde im Kohlentiegel bekomunt, kann bekanntlich vor dem Löthrohre nicht geschmolzen werden; wird es aber auf Kohle mit der Oxydationsflamme erhitzt, so oxydirt es sich nach und nach, und beschlägt die Kohle in nicht zu grofser Entfernung von der Probe mit Molybdänsäure, die an manchen Stellen, und vorzüglich zunächst der Probe, sich als durchsichtige, seidenglänzende Krystallschuppen, aufserdem aber pulverförmig absetzt. Der Beschlag ist in der Wärme von gelblicher Farbe und nach der Abkühlung weifs. (Die Krystallschuppen bilden sich am schönsten, je weiter man die Probe von der Löthrohrflamme entfernt heifs genug erhalten kann. Dafs man dabei die Probe auf die eine lange Seite der Kohle so legt, dafs sie sich nahe an dem Ende befindet, welches man der Löthrohrflamme zu nähern gedenkt, und die Kohle horizontal, und das andere Ende derselben in diejenige Richtung hält, nach welcher die von der Probe sich entfernende Molybdänsäure durch die Löthrohrflamme getrieben wird, darf ich wohl kaum erst erwähnen.) Der Beschlag von Molybdänsäure kann zwar mit der Oxydationsflamme weiter getrieben werden, aber die Stelle, welche er verläfst, erscheint nach völligem Erkalten dunkel kupferroth und metallisch-glänzend von zurückgebliebenem Molybdänoxyd, welches durch Reduction der mit der glühenden Kohle in Berührung gekommenen Molybdänsäure gebildet worden ist. Im Reductionsfeuer ist das Molybdän unveränderlich.

Schwefelmolybdän (Molybdänglanz), welches ebenfalls nicht geschmolzen werden kann, giebt in einem anhaltend guten Oxydationsfeuer auf Kohle dieselben Beschläge wie reines Molybdän, während Schwefel als schweflichte Säure entweicht.

Digitized by Google

Molybdänsäure schmilzt sehr leicht, verflüchtigt sich aber im Oxydationsfeuer, und beschlägt die Kohle mit krystallinischer Säure und kupferrothem, metallisch-glänzendem Oxyd.

Das Molybdän hat im oxydirten Zustande auch die Eigenschaft, die äufsere Löthrohrflamme zu färben. Wird Molybdänsäure an das befeuchtete Oehr eines Platindrahtes gehängt und mit der Spitze der blauen Flamme erhitzt, so verflüchtigt sie sich und färbt die äufsere Flamme gelblichgrün, ganz ähnlich wie Baryt [1]). Dieselbe Färbung bringt auch Molybdänglanz hervor. Erhitzt man nämlich von einem dünnen Blättchen dieses Minerales, welches man mit der Pincette fest hält, die eine scharfe Kante mit der Spitze der blauen Flamme, so wird, ohne dafs eine Schmelzung erfolgt, die äufsere Flamme gelblichgrün gefärbt.

2)

1) Beiläufig will ich noch bemerken, dafs das Verhalten der Molybdänsäure zu Borax Erscheinungen darbietet, die Denjenigen, welche anfangen sich mit Löthrohr-Versuchen zu beschäftigen, als Anhaltspunkte dienen können, ob sie eine reine Oxydationsflamme hervorbringen oder nicht. Löst man nämlich nach und nach eine nicht zu geringe Menge von Molybdänsäure in Borax auf Platindraht mit Hülfe einer reinen Oxydationsflamme auf, so bekommt man bekanntlich ein klares, gelblich gefärbtes Glas, welches unter der Abkühlung farblos wird. Behandelt man ein solches Glas eine kurze Zeit mit der Reductionsflamme, so wird es braun, und nach längerem Blasen ganz undurchsichtig. Die Molybdänsäure ist so aufserordentlich leicht auf eine niedere Oxydationsstufe des Molybdäns zu bringen, dafs schon eine unreine Oxydationsflamme hinreicht, sie zum grofsen Theil in Oxyd zu verwandeln, welches das Glas braun färbt. Ein gelber Streif in der äufseren Flamme und selbst die Spitze der blauen Flamme bewirkt schon eine braune Farbe in dem Glase. Je schneller man nun ein von Molybdänoxyd ganz undurchsichtig gewordenes Boraxglas wieder völlig klar herstellen kann, um so reiner ist die Oxydationsflamme, welche man anwendet; vorausgesetzt, dafs sie hinreichend wirksam sey.

Digitized by Google

2) Verhalten des reinen und antimonhaltigen Schwefelbleies auf Kohle im Löthrohrfeuer.

Wird natürliches oder künstliches Schwefelblei auf Kohle geschmolzen, so bilden sich sowohl bei Anwendung der Oxydationsflamme als der Reductionsflamme zwei verschiedene Beschläge. Der flüchtigste davon hat eine weifse Farbe und sehr viel Aehnlichkeit mit einem Antimonoxyd-Beschlag; er besteht aber aus schwefelsaurem Bleioxyd. Der weniger flüchtige erscheint, so lange er noch warm ist, citrongelb, und nach dem Erkalten schwefelgelb; er besteht demnach aus Bleioxyd. Wird ein solcher Beschlag mit der Reductionsflamme angeblasen, so verschwindet er mit einem azurblauen Scheine.

Da man nun einen antimonhaltigen Bleiglanz, sobald er nur wenig Antimon enthält, durch dieses Verhalten nicht von einem reinen Bleiglanz unterscheiden kann, indem sich das bei der Verflüchtigung des Antimons auf die Kohle absetzende Oxyd mit schwefelsaurem Bleioxyd vermengt, so ist man genöthigt besondere Hülfsmittel anzuwenden. Das einfachste Mittel ist die Soda, mit welcher man in solchen Fällen ausreicht, wenn der Antimongehalt nicht sehr gering ist. Man mengt den ganz fein geptülverten Bleiglanz mit einer hinreichenden Menge von Soda, und behandelt dieses Gemenge auf Kohle eine kurze Zeit im Reductionsfeuer. Ist der Bleiglanz frei von Antimon, so bekommt man, während der Schwefel durch das Radical der Soda zurückgehalten wird, nur einen gelben Beschlag von Bleioxyd, der eine blaulichweifse Kante hat. Ist aber Antimon vorhanden, so bildet sich aufserhalb des gelben Beschlags von Bleioxyd, auch ein weifser Beschlag, welcher aus Antimonoxyd besteht. Ist der Antimongehalt sehr gering, so bekommt man auf diese Weise kein zuverlässiges Resultat. Man überzeugt sich aber von einem geringen Antimongehalt sehr leicht, wenn man folgendes Verfahren anwendet. Man bringt eine kleine

Digitized by Google

Menge des gepülverten Bleiglanzes (weil er in ganzen Stücken gewöhnlich decrepitirt), ungefähr 50 Milligrm., mit einem Stückchen Eisendraht von der Stärke einer mittleren Stricknadel zusammen auf Kohle, überdeckt beide Substanzen mit einem Gemenge von Soda und Borax in einem solchen Verhältnisse, dafs die Soda das doppelte und der Borax das einfache Volumen ausmacht, und behandelt das Ganze im Reductionsfeuer so lange, bis aller Schwefel von dem Blei abgeschieden und theils an das Eisen, theils an das Radical der Soda übergegangen ist. Das Blei, was dabei ausgeschieden wird, vereinigt sich mit dem ebenfalls ausgeschiedenen Antimon zu einer Kugel, während nur ein sehr geringer Theil des Bleies und Antimons verflüchtigt wird. Trennt man nach dem Erkalten das Bleikorn von der Schlacke und dem mit Schwefeleisen umgebenen übrig gebliebenen Eisen und behandelt es auf einer anderen Kohle mit ein wenig Soda im Oxydationsfeuer, so verflüchtigt sich zuerst das Antimon und beschlägt die Kohle mit Antimonoxyd, und später verflüchtigt sich auch ein Theil des Bleies und giebt einen Beschlag von Bleioxyd. Berührt man den weifsen Beschlag des Antimonoxyds, noch ehe sich ein deutlicher Beschlag von Bleioxyd gebildet hat, mit der Reductionsflamme, so verschwindet er mit einem grünlichblauen Scheine. Bei dieser Probe, welche zwar sehr leicht anzustellen ist, hat man indessen Folgendes zu beachten:

1) Mufs man die Abscheidung des Schwefels vom Blei und Antimon in einer in die Kohle ziemlich tief gemachten Grube vornehmen, damit das sich ausscheidende antimonhaltige Blei vor dem Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt ist, und sich so wenig wie möglich von dem Antimon verflüchtigen kann.

2) Darf man die Löthrohrflamme nicht auf das ausgeschiedene Metallkorn unmittelbar wirken lassen, weil es in diesem Falle zu stark erhitzt werden würde und

Digitized by Google

einen Theil seines Antimongehaltes durch Verflüchtigung verlieren könnte; sondern man mufs sie nur auf die Schlacke richten, welche aus der angewandten Soda und dem Borax gebildet wird. Man mufs daher suchen das Metallkorn mit der Schlacke bedeckt zu erhalten.

3) Hat man nöthig, das ausgeschiedene Metallkorn, bei der Prüfung auf Kohle auf einen Antimongehalt, zuerst mit ein wenig Soda zu bedecken, damit ein vielleicht noch beigemengter Theil Schwefelblei sogleich bei Einwirkung der ersten Hitze zersetzt werde. Verfährt man bei einer solchen Probe vorsichtig, so kann man noch einen ziemlich geringen Gehalt an Antimon durch den Beschlag auf Kohle auffinden.

Ist der Antimongehalt im Schwefelblei sehr grofs, so bekommt man bei der Behandlung einer solchen Substanz für sich auf Kohle im Oxydationsfeuer nicht nur einen unverkennbaren Antimonoxyd-Beschlag, sondern man bemerkt auch öfters, dafs der gelbe Beschlag von Bleioxyd eine dunklere Farbe besitzt als gewöhnlich; er sieht dann, so lange er warm ist, orangegelb und nach der Abkühlung beinahe citrongelb aus, ganz ähnlich wie ein Wismuthoxyd-Beschlag. Es scheint sich in diesem Falle antimonsaures Bleioxyd zu bilden; denn wird ein solcher Beschlag gesammelt, und in Phosphorsalz aufgelöst, so bekommt die Glasperle, nach der Behandlung auf Kohle mit Zinn im Reductionsfeuer, unter der Abkühlung eine schwarze Farbe, wodurch die Gegenwart des Antimons, sobald nicht Wismuthoxyd vorhanden ist, bestätigt wird.

3) Verhalten des Schwefelwismuths auf Kohle im Löthrohrfeuer.

Das künstlich dargestellte Schwefelwismuth verhält sich auf Kohle für sich eben so wie das Schwefelblei. Man bekommt einen weifsen Beschlag von schwefelsaurem Wismuthoxyd und einen gelben von Wismuthoxyd,

Digitized by Google

welcher, so lange er heifs ist, orangegelb erscheint, und unter der Abkühlung citrongelb wird. Das natürliche Schwefelwismuth (der Wismuthglanz) zeigt dasselbe Verhalten, jedoch mit dem Unterschiede, dafs er beim Erhitzen in eine stärker kochende Bewegung geräth und auch mehr kleine glühende Tropfen umherwirft. Da das Wismuthoxyd der äufseren Löthrohrflamme keine Färbung ertheilt, so läfst sich durch die Beschläge, welche man vom Schwefelwismuth bekommt, sehr bald nachweisen, ob das Wismuth rein von Blei war oder nicht. Behandelt man Schwefelwismuth mit Soda auf Kohle im Reductionsfeuer, so entsteht nur ein gelber Beschlag von Wismuthoxyd, der in dünnen Lagen blaulichweifs erscheint.

4) Verhalten der Baryt- und Strontianerdesalze zu Soda, sowohl auf Platinblech als auf Kohle.

Die Salze der Baryt- und Strontianerde zeigen vor dem Löthrohre, wenn sie auf Platinblech mit Soda im Oxydationsfeuer geschmolzen werden, dieselben Eigenschaften wie die Salze der feuerbeständigen Alkalien; sie schmelzen, sobald die Säure keine Metallsäure ist, die zu einem feuerbeständigen Oxyd reducirt wird, ebenfalls zu einer klaren, durchsichtigen Masse, welche unter der Abkühlung unklar wird. In Folge dieser Eigenschaft lassen sie sich sehr leicht von anderen Erdsalzen unterscheiden, und können in den meisten Fällen durch ihre bekannte Eigenschaft, die äufsere Löthrohrflamme zu färben, leicht erkannt werden. Auch unterscheiden sich die Salze der Baryt- und Strontianerde von den Salzen der anderen Erden dadurch, dafs sie mit Soda auf Kohle eine flüssige Masse bilden, die, sobald die Säure, mit der diese Erden verbunden sind, keine Metallsäure ist, die zu einem feuerbeständigen Oxyd oder Metalle reducirt wird, sich ausbreitet und in die Kohle geht.

Da diese Versuche sehr leicht anzustellen sind, so

Digitized by Google

können sie als einfaches Mittel dienen, eine geringe Menge Kalkerde in Baryt- oder Strontianerde aufzufinden. Schmelzt man z. B. schwefelsaure Baryterde oder schwefelsaure Strontianerde, wenn diese Salze nicht frei von schwefelsaurer Kalkerde sind, mit 2 Volumentheilen Soda auf Platinblech im Oxydationsfeuer, so bleibt die Kalkerde auf dem Platinblech in einzelnen Theilen als unschmelzbare Substanz vertheilt zurück, während die anderen Salze sich zu einer klaren, flüssigen, völlig durchsichtigen Masse über den Kalkerdetheilchen vereinigen. Aehnlich verhält sich die schwefelsaure Kalkerde auch auf Kohle. Nachdem die schwefelsaure Baryt- oder Strontianerde mit der Soda in die Kohle gedrungen ist, und sich Schwefelnatrium gebildet hat, werden bei fortdauerndem Blasen die auf der Kohle zurückbleibenden Kalkerdetheilchen leuchtend, und können ganz deutlich gesehen werden.

5) Auffindung einer geringen Menge Nickeloxyds in vielem Kobaltoxyd vor dem Löthrohre.

Da die Prüfung des Kobaltoxydes auf Nickeloxyd auf nassem Wege sehr umständlich ist, so habe ich deshalb einige Versuche vor dem Löthrohre angestellt, und folgendes Verfahren dabei als ein einfaches und zuverlässiges gefunden. Man schmelzt in dem Oehr eines Platindrahtes eine nicht zu geringe Menge Borax zu Glas, und löst in diesem mit Hülfe einer reinen Oxydationsflamme so viel von dem zu prüfenden Kobaltoxyd auf, als das Glas nur aufzunehmen im Stande ist; die gesättigte Boraxglasperle, welche ganz undurchsichtig seyn mufs, stöfst man ab, und bereitet sich, je nachdem man mehr oder weniger Nickeloxyd in dem Kobaltoxyd vermuthet, auf die angegebene Weise noch eine oder zwei dergleichen Perlen. Diese Glasperlen legt man zusammen in ein auf eine Kohle gemachtes Grübchen, und behandelt sie, neben einem reinen Goldkörnchen von

Digitized by Google

ungefähr 50 bis 80 Milligrammen Schwere, so lange in einem hinreichend starken Reductionsfeuer, bis man überzeugt ist alles Nickeloxyd aus dem zu einer Perle vereinigten Glase zu Metall reducirt zu haben. Während man dieses Glas mit der Reductionsflamme behandelt, läfst man das flüssige Goldkorn durch behutsames Drehen und Wenden der Kohle von einer Stelle des Glases zur andern fliefsen, und sammelt so die sich reducirenden Nickeltheilchen auf. Ist das Goldkorn erstarrt, so hebt man es mit der Pincette aus dem Glase heraus, legt es zwischen Papier, und trennt mit Hülfe des Hammers auf dem Amboís das noch anhängende Glas von dem Korne rein ab, was sehr leicht geschieht. Das Goldkorn, welches von einer geringen Beimischung an Nickel schon eine mehr oder weniger graue Farbe bekommen hat, und sich unter dem Hammer auch etwas härter zeigt, als reines Gold, behandelt man nun auf Kohle neben einer Phosphorsalzglasperle eine Zeit lang im Oxydationsfeuer. Hatte man das Boraxglas nicht mit Kobaltoxyd übersättigt, so dafs sich von diesem Oxyde nicht auch ein Theil mit reduciren konnte, so bekommt man jetzt eine Glasperle, welche nur von Nickeloxyd gefärbt ist, und daher, so lange sie heifs ist, braunroth, und nach dem Erkalten röthlichgelb erscheint. War hingegen etwas Kobaltoxyd mit reducirt, so bekommt man, da das Kobalt sich eher oxydirt als das Nickel, entweder nur eine blaue Perle, die von Kobaltoxyd allein gefärbt ist oder eine grüne Perle, wenn auch schon etwas Nickel mit oxydirt wurde. In beiden Fällen trennt man das Glas von dem Korne, und behandelt letzteres mit einer anderen Phosphorsalzglasperle im Oxydationsfeuer so lange, bis das Glas gefärbt erscheint.

Hat man im Anfange die Boraxglasperle nicht zu sehr übersättigt, so bekommt man diefsmal nur ein von Nickeloxyd gefärbtes Glas, sobald das Kobaltoxyd noch eine Spur von Nickeloxyd enthielt. War es hingegen

Digitized by Google

frei davon, so bleibt die Phosphorsalzglasperle vollkommen farblos. Das Goldkorn, wenn es nach der Behandlung mit Phosphorsalz noch nickelhaltig ist, darf man nur mit ein wenig reinem Blei auf Kohle zusammenschmelzen und dann auf Knochenasche abtreiben, wodurch es wieder rein erhalten wird.

Schliefslich will ich noch erwähnen, dafs man dasselbe Verfahren auch bei andern nickelhaltigen Metalloxyden, die aus dem Boraxglase auf Kohle durch blofse Einwirkung der Reductionsflamme nicht reducirt werden können, ebenfalls anwenden kann, wie z. B. bei den Oxyden des Mangans und Eisens.

XV. *Ueber ein neues Vorkommen des Vanadins;*

von A. Schroetter,
Professor der Chemie am Joanneo in Gräz.

Bekanntlich hat man das Vanadin bis jetzt nur an wenigen Orten der Erde gefunden. Sefström entdeckte es im Jahre 1829 in sehr geringer Menge in einem äufserst weichen Stabeisen vom Taberg in Småland. Dann fand er es, in etwas reichlicherer Menge, in den Frischschlacken des vanadinhaltigen Roheisens. Bald nachher machte Wöhler die Bemerkung, dafs ein Mineral aus Zimapan in Mexico, in welchem schon viel früher Del Rio eine eigenthümliche Substanz zu finden glaubte, das man aber nachher irrthümlich für chromsaures Bleioxyd erklärte, wirklich statt dessen vanadinsaures Bleioxyd enthalte. Nach Berzelius besteht dasselbe aus Chlorblei und aus vanadinsaurem Bleioxyde. Später fand Johnston einige Arten von vanadinsaurem Bleioxyde zu Wenlockhead in Schottland in einer verlassenen Grube. G. Rose fand ferner vanadinsaures Bleioxyd unter den

Digitized by Google

Mineralien von Beresow bei Ekaterinenburg in Sibirien. In der neuesten Zeit endlich hat Hefs [1]) in einem Minerale, das er Volborthit nennt, und das wahrscheinlich aus den Kupfergruben von Syssersk herstammt, an Kupferoxyd gebundene Vanadinsäure gefunden.

Schon im Anfange des Jahres 1837 erhielt ich von S. K. H. dem Durchl. Erzherzog Johann eine Hohofenschlacke aus den Schmelzwerken von Vordernberg in Steiermark, die sich durch ihre lebhafte blaugrüne Farbe auszeichnete, zur Untersuchung. Dieselbe löste sich ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff oder irgend einer anderen Gasart bei gelinder Erwärmung mit Leichtigkeit in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei die Kieselerde gelatinös zurückblieb. Bei der qualitativen Untersuchung fand ich in derselben nur noch Eisenoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalkerde, Bittererde und Thonerde. Als ich aber bei der qualitativen Analyse das vom Eisen und den übrigen Bestandtheilen bereits getrennte Schwefelmangan mit Wasser auswusch, dem hydrothionsaures Ammoniak in etwas gröfserer Menge als gerade nothwendig ist zugesetzt war, ging die Flüssigkeit anfangs nur schwach gelblich gefärbt, später aber sehr intensiv blutroth durch's Filter. Diese auf die Gegenwart von Vanadin deutende Reaction veranlafste mich, einige Versuche mit vanadinsaurem Ammoniak anzustellen, das von Sefström selbst bereitet war, und sowohl diese als das weitere Verhalten des Filtrats setzten die Existenz des Vanadins in der Schlacke aufser Zweifel. Dasselbe wurde als Schwefelvanadin bestimmt. Ich mufs hier bemerken, dafs die quantitative Bestimmung der übrigen Stoffe ganz nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt wurde, und dafs daher eine weitere Angabe des Details wohl überflüssig ist. Aus 100 Theilen der Schlacke wurden 14,628 Eisenoxyd erhalten, das aber nicht ganz als solches, sondern zum Theil als Eisenoxydul darin enthalten ist. Da

1) Erdmann's Journal für practische Chemie, Bd. XXIV S. 51.

Digitized by Google

aber die Bestimmung des Verhältnisses dieser beiden Oxyde nicht nothwendig war, und da aus manchen anderen Gründen es schon wahrscheinlich erschien, dafs das Eisen als Oxydoxydul in der Schlacke vorhanden ist, so kann man darin 4,000 Eisenoxyd und 9,550 Eisenoxydul annehmen. Unter dieser Voraussetzung ist die Zusammensetzung der Schlacke folgende:

44,250	Kieselerde
10,500	Kalkerde
8,373	Thonerde
6,600	Bittererde
9,550	Eisenoxydul
4,000	Eisenoxyd
13,200	Manganoxydul
0,373	Vanadinsäure
99,048.	

Es ist demnach der Erzberg bei Vordernberg, der schon ohnedieſs so viel Merkwürdiges in und um sich vereinigt, der sechste bekannte Fundort des noch immer so seltenen Vanadins. Bisher ist es mir nicht gelungen das Mineral ausfindig zu machen, durch welches das Vanadin in die Schlacke kommt, und dieſs war der Grund, aus welchem ich bisher nichts hierüber öffentlich bekannt machte [1]), immer hoffend etwas Erschöpfenderes bringen zu können. Eine sorgfältige Durchsuchung der am Erzberge vorkommenden Mineralien, die freilich an Ort und Stelle unternommen werden müſste, dürfte bald hierüber aufklären. Ich hoffe bei einer anderen Gelegenheit auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

1) Der Verfasser hat indeſs schon bei der Versammlung der Naturforscher in Prag im, Jahre 1837, hierüber eine Mittheilung in der chemischen Section gemacht. *P.*

Digitized by Google

XVI. „*Analytische Krystalle.*“

Wenn Krystallblättchen bei senkrechtem oder wenigstens nicht zu schiefem Durchgang des Lichts polarisirte Farben zeigen sollen, so mufs bekanntlich das Licht, aus Gründen, welche die Undulationstheorie hinlänglich nachweist, sowohl vor dem Eintritt polarisirt seyn, als auch nach dem Austritt, durch Absorption oder durch Refraction, eine Trennung seiner beiden rechtwinklich gegen einander polarisirten Theile erfahren. Es ist aber auch bekannt, dafs solche Blättchen, z. B. Gypsblättchen, ohne sie zwischen Spiegel, Turmaline oder Nicol'sche Prismen zu bringen, schon im gewöhnlichen Lichte, wenn man dasselbe unter einem gewissen Winkel von ihrer Oberfläche reflectiren läfst, die sogenannten polarisirten Farben entfalten, ohne Zweifel weil dann die Blättchen selbst, vermöge der an ihnen geschehenden Refractionen und Reflexionen, die erforderliche Polarisation und Zerlegung ausüben.

Von ähnlicher Art sind vermuthlich die Farben, die Hr. Talbot an gewissen Krystallen, die er »*analytic Crystals*« nennt, beobachtet hat, als er sie mit seinem Mikroskop betrachtete, und dieses zwar unter dem Objectiv, *nicht aber über dem Ocular* mit einem Nicol'schen Prisma versehen hatte [1]), so dafs zwar polarisirtes Licht auf die Krystalle fiel, der zerlegende Apparat aber fehlte. Dergleichen Krystalle liefert eine Lösung von Borsäure, von der man einen Tropfen zwischen zwei Glasplatten gebracht hat. Auf angegebene Weise betrachtet, erscheinen die Kryställchen, welche in einer gewissen Richtung liegen, scharf begränzt und sehr dunkel, die senkrecht darauf liegenden, aber äufserst schwach, bis zur Unwahrnehmbarkeit. Schaltet man zwischen die Krystalle und das Nicol'sche Prisma ein Gypsblättchen ein, so erscheinen die ersteren Krystalle schön grün, die letzteren complementar roth, doch nur an den Umrissen, der mittlere Theil bleibt weifs. Diese Farben wechseln mit der Dicke des Gypsblättchens und der Stellung des Nicol's. Salpeter, oder oxalsaures Chromoxydul-Kali, auch schwefelsaures Chromoxydul-Kali, aufgelöst in Weinsäure, zeigt analoge Farben. (*Phil. Mag. S. III Vol. XV p.* 19.)

1) Vergl. Ann. Bd. XXXV S. 330, auch Bd. XXXIX S. 284.

Digitized by Google

XVII. *Ueber das Selenquecksilber aus Mexico; von Heinrich Rose.*

Del Rio erwähnt zuerst eines Selenquecksilbers aus Mexico, das, aufser Selen und Quecksilber, noch Schwefel und Zink enthält. Es kommt zu Culebras, im Bergwerkdistricte El Doctor, in einem Kalksteine vor, welcher auf rothem Sandstein gelagert ist [1]). Aufser ihm theilt Kersten eine qualitative Untersuchung eines Minerals mit, das, nach ihm, aus Selen- und Schwefelquecksilber besteht, und in einer Gangmasse vorkam, welche aus Kalkspath und etwas Quarz bestand, und noch metallisches Quecksilber und Schwefel führte. Es war aus Mexico, indessen ohne nähere Angabe des Fundortes erhalten worden [2]).

Das von mir untersuchte Mineral befand sich in einer Sendung von Mineralien, welche Hr. Prof. Ehrenberg durch Hrn. Carl Ehrenberg, Rendanten des Bergwerks von Mineral del Monte in Mexico erhalten hatte. Es war in dieser Sendung eine Reihe von Quecksilbererzen, die zu *San Onofre* gefunden worden waren, und welche dort in solcher Menge vorzukommen scheinen, dafs man das Quecksilber im Grofsen aus diesen Erzen darzustellen beabsichtigt. — Das Quecksilbererz, das ich untersuchte, ist von schwärzlichbleigrauer Farbe, metallisch glänzend, und einem Fahlerze in Glanz und Farbe sehr ähnlich. Es ist milde, und von einer Härte zwischen der des Steinsalzes und des Kalkspathes. Es findet sich derb, mit körnigen, stark verwachsenen

1) Jahrbuch der Chemie und Physik, Bd. XXIV S. 226.

2) Kastner's Archiv, Bd. XIV S. 127.

Digitized by Google

Zusammensetzungsstücken, ohne Zeichen eines blättrigen Bruches, in Kalkspath und Schwerspath. Vorsichtig getrennt von der Bergart, ist es ohne Zersetzung in einem kleinen Glaskolben vollständig flüchtig, und hinterläfst nicht den geringsten Rückstand; das Sublimat ist schwarz, auch zu Pulver gerieben behält es die schwarze Farbe; das Pulver zeigt keinen Stich in's Röthliche. Mit basischen Substanzen zusammen erhitzt, giebt das Mineral Quecksilberkügelchen in Menge. Auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, verbreitet es den bekannten Selengeruch und beschlägt die Kohle mit einem weifsen Rauche. Ein Geruch nach schweflichter Säure kann daher, ungeachtet des bedeutenden Schwefelgehaltes, nicht wahrgenommen werden.

Von Salpetersäure wird das Mineral auch beim Erhitzen nicht angegriffen; — eine Eigenschaft, welche das Selenquecksilber mit dem Schwefelquecksilber zu theilen scheint. Durch Königswasser hingegen erfolgt eine schnelle Einwirkung, wenn es damit erhitzt wird.

Es war unmöglich, das Mineral zu einer quantitativen Analyse von aller Bergart, welche nur aus Kalkspath und Schwerspath bestand, zu befreien. Nur vom ersteren konnte es leicht, vermittelst Digestion, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gereinigt werden. Diefs ist der Grund, weshalb das specifische Gewicht desselben nicht bestimmt werden konnte.

Das vom Kalkspath befreite Mineral wurde durch einen Strom von Chlorgas zersetzt. In der Kälte wurde es davon nicht angegriffen; so wie es indessen nur etwas erhitzt wurde, geschah die Zersetzung mit Leichtigkeit. Es bildete sich neben Chlorquecksilber und Chlorschwefel, Chlorselen, und zwar flüssiges Selenchlorür, wenn das Chlorgas langsam strömte und das Mineral stärker erhitzt wurde, Selenchlorid hingegen bei schwächerer Erhitzung und stärkerem Strömen des Gases. Die flüchtigen Sublimate wurden in Wasser geleitet; der zu-

Digitized by Google

rückbleibende Schwerspath hingegen gewogen und vom Gewicht des angewandten Minerals abgezogen.

Mit dem Durchleiten des Chlorgases durch die wäfsrige Auflösung wurde so lange fortgefahren, bis, aufser einer sehr geringen Menge von Schwefel, alles aufgelöst und das Selen in Selensäure verwandelt worden war. Der rückständige Schwefel war von rein gelber Farbe, und zeigte sich bei der Untersuchung frei von Selen. — Die davon getrennte Flüssigkeit wurde mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, wodurch ein Gemenge von schwefelsaurer und selensaurer Baryterde gefällt wurde. Dieses wurde gewogen und in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, durch welches die selensaure Baryterde reducirt, die schwefelsaure Baryterde hingegen nicht angegriffen wird. Diese Methode der Trennung, welche Berzelius vorgeschlagen hat [1]), glückt vollkommen. Das Selenbaryum wurde vermittelst Kochen mit Chlorwasserstoffsäure von der schwefelsauren Baryterde getrennt; letztere sah roth aus, und enthielt freies Selen, welches aber beim Glühen sich verflüchtigte. Der Sicherheit wegen wurde die Baryterde, welche in der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit enthalten war, durch Schwefelsäure gefällt, und aus der Menge dieser erhaltenen schwefelsauren Baryterde, die der selensauren Baryterde oder die des Selens im Mineral berechnet.

Aus der Flüssigkeit, welche von der Mengung der schwefelsauren und selensauren Baryterde abfiltrirt worden war, wurde die aufgelöste Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, und sodann das aufgelöste Quecksilber als Quecksilberchlorür vermittelst einer Auflösung von ameisensaurem Natron bei einer Temperatur von 60° bis 70° C. gefällt. Aus dem Quecksilberchlorür wurde die Menge des Quecksilbers berechnet.

Die Untersuchung ergab im Hundert:

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII S. 9.

Digitized by Google

Selen	6,49
Schwefel	10,30
Quecksilber	81,33
	98,12.

oder:

Selenquecksilber	23,10
Schwefelquecksilber	75,11
	98,21.

Der Verlust entstand besonders dadurch, dafs nur eine geringe Menge der Substanz, mit vielem Schwerspath gemengt, zur Untersuchung angewandt worden war.

Die Menge des Quecksilbers im Selen- und im Schwefelquecksilber verhält sich annähernd wie 1 : 4, indem das Selen 16,61 Th. und der Schwefel 64,81 Th. Quecksilber aufnehmen, so dafs man sich das Mineral als aus 1 Atom Selenquecksilber, verbunden mit 4 Atomen Schwefelquecksilber zusammengesetzt denken kann, $HgSe + 4HgS$. Wahrscheinlich indessen können sich Selen- und Schwefelquecksilber als isomorphe Körper in allen Verhältnissen verbinden.

Unter den erwähnten Selenfossilien befanden sich mehrere, welche auch eine bedeutende Menge von regulinischem Quecksilber enthalten, das in kleinen Kügelchen in der Bergart und im Selen-Schwefelquecksilber enthalten ist. Auch kommt bisweilen Zinnober, doch in geringer Menge in einigen Stufen vor. Die Stufe indessen, von welcher ich zur Analyse anwandte, war rein, sowohl vom gediegenen Quecksilber, als auch vom Zinnober.

Digitized by Google

XVIII. *Untersuchung über die Zusammensetzung der Harze; von H. Hefs.*

(Aus dem Bulletin der Petersburger Academie; vom Verf. übersandt.)

Vom Betulin.

Diese Substanz ist bekanntlich in der Birkenrinde entdeckt. Vor Kurzem hat Hünefeld eine Methode zu ihrer Darstellung gegeben [1]). Um sie aber rein zu haben, mufs man folgendermafsen verfahren. Die äufsere Rinde der Birke, wohl getrocknet, wird in kleine Stücke zerhakt. Darauf erschöpft man sie mit siedendem Wasser, trocknet sie, und zieht nun das Betulin durch siedenden Alkohol aus. Beim Erkalten läfst die Flüssigkeit Betulin fallen. Diefs sammelt man auf einem Filtrum, drückt es aus und läfst es vollständig trocknen. Es ist dann eine pulverige, weifse Masse. Man löst es in Aether und läfst es mehrmals krystallisiren.

Das Betulin bildet keine regelmäfsigen Krystalle, sondern warzenförmige Massen; unter dem Mikroskop erscheint es vollkommen homogen und als ein Gummi. Es schmilzt bei 200° C. Geschmolzen ist es eine ganz farblose, klare Flüssigkeit, die den eigenthümlichen Geruch der erhitzten Birkenrinde verbreitet. Es ist sublimirbar, bedarf aber eines Luftstroms, wenn es nicht durch längere Einwirkung der Hitze zum Theil zersetzt werden soll.

Sublimirtes Betulin wurde wieder in Aether gelöst, krystallisirt, und darauf geschmolzen, um es von einer Spur Feuchtigkeit zu befreien. Uebrigens ist es, selbst im pulverförmigen Zustand, nur schwach hygroskopisch. Seine Analyse gab auf 0,254 Substanz:

1) Journal für practische Chemie, VII, S. 54.

Digitized by Google

Kohlensäure 0,75 =0,207381 Kohlenstoff
Wasser 0,251=0,02788 Wasserstoff.

Um den Wasserstoff genauer zu bestimmen, wurde die Analyse in gröfserem Maafsstabe wiederholt, mit Betulin, welches nur durch wiederholtes Auflösen in Aether gereinigt worden war. Angewandte Substanz =0,586.

Kohlensäure 1,723=0,47642 Kohlenstoff
Wasser 0,58 =0,064445 Wasserstoff.

Diese Analysen geben:

	I.	II.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	81,64	81,30	40	81,11
Wasserstoff	10,97	10,99	66	10,92
Sauerstoff	7,39	7,71	3	7,97

Das Atomgewicht des Betulins wäre also 3769,225.

Das Betulin verbindet sich weder mit Alkalien noch mit Säuren; es besitzt die Eigenschaften eines Unterharzes. Es mufs also mit diesen Substanzen verglichen werden. Das *Elemi-Harz* gehört auch zu denselben. Nach H. Rose's Arbeit nimmt man für die Zusammensetzung desselben die Formel an $C^{20}H^{32}O$

Verdoppelt man das von Rose angenommene Atom, so hat man $C^{40}H^{64}O^{2}$

Betulin ist $C^{40}H^{66}O^{3}$

Beide Formeln lassen sich nicht anders in Uebereinstimmung bringen, als wenn man das Betulin annimmt als $C^{40}H^{64}O^{2}+H^{2}O$

Wie läfst sich aber annehmen, dafs eine Substanz, die sich weder mit Alkalien, noch mit Säuren verbindet, ein Atom Wasser bei der zu ihrer Sublimation erforderlichen Temperatur zurückhalten könne? Ohne zu behaupten, dafs diefs unmöglich sey, wird man mir einräumen, dafs es wenigstens nicht wahrscheinlich sey. Gegenwärtig, wo wir so weit vorgerückt sind, dafs es Aufgabe des Tages ist, eine rationelle Formel so oder so zu schrei-

Digitized by Google

schreiben, darf man nichts ohne eine sorgfältige Prüfung annehmen. Diefs nöthigt mich die Analyse von H. Rose zu wiederholen, der für das Elemi-Harz folgende Resultate erhalten hatte [1]).

Kohlenstoff	83,25	82,85	82,29
Wasserstoff	11,34	11,24	11,11
Sauerstoff	5,41	5,91	6,60
	100,00	100,00	100,00.

Mit den beiden ersten Analysen stimmt die Formel vollkommen; die dritte indefs giebt zu wenig Wasserstoff, allein sie giebt auch zu wenig Kohlenstoff. Wir sehen nämlich zugleich die Zahl für den Kohlenstoff und für den Wasserstoff abnehmen. Ich halte diefs für eine sichere Anzeige einer unvollständigen Verbrennung, und diefs hat mich veranlafst die Analyse zu wiederholen.

Die Reinigung des zur Analyse angewandten Harzes und dessen Eigenschaften sind von Hrn. Rose so gut studirt, dafs es unnöthig ist, darauf zurückzukommen.

Angewandte Substanz	0,456
Kohlensäure	1,396
Wasser	0,471.

Diefs giebt:

Kohlenstoff	84,64
Wasserstoff	11,47
Sauerstoff	4,89.

Dieser Versuch bestätigte meine Zweifel über die vorerwähnten Resultate; allein ich konnte sie doch noch nicht als ganz richtig ansehen, da die Harze im Allgemeinen schwer zu verbrennen sind.

Sehr schöne Krystalle, von einer für sich bereiteten Portion herstammend, und wiederholentlich umkrystallisirt, wurden mit der gröfsten Sorgfalt analysirt.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIII S. 51.

Digitized by Google

	I.	II.
Substanz	0,309	0,3755
Kohlensäure	0,954	1,149
Wasser	0,322	0,388.

Dieſs giebt:

	I.	II.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	85,36	85,06	40	85,66
Wasserstoff	11,51	11,54	66	11,53
Sauerstoff	3,13	3,40	1	2,81
	100,00	100,00		100,00.

Wir finden also wiederum 66 At. Wasserstoff im Radical. Man braucht nur die nach der Formel $C^{40}H^{64}O$ berechneten Zahlen, nämlich:

Kohlenstoff	85,96
Wasserstoff	11,22
Sauerstoff	2,82
	100,00.

hinzuzuschreiben, um zu zeigen, daſs es wirklich die Zahl 66, und nicht 64 ist, welche die Wasserstoffmenge in dieser Substanz vorstellt. Man sieht hieraus, wie wichtig die genaue Bestimmung des Wasserstoffs ist.

Vor Kurzem hat Hr. Laurent [1]) für die Zusammensetzung des Anime-Harzes gefunden:

Kohlenstoff	84,6
Wasserstoff	11,5
Sauerstoff	3,9
	100,0.

Hr. Laurent legt diese Zahlen folgendermaſsen aus: »Die Formel läſst sich so ausdrücken: $C^{40}H^{64} + H^2O$, d. h. durch ein Hydrat des Fundamental-Ra-

1) *Ann. de chim. et de phys. T. LXVI p.* 315.

Digitized by Google

dicals, dessen Derivirte in den Harzen des Elemi, Euphorbium u. s. w. enthalten sind.«

Offenbar war Hr. Laurent vorweg eingenommen von dem Daseyn einer Formel, die wir als unrichtig erkannt haben; es giebt keinen Grund, Wasser in den Unterharzen anzunehmen.

Es ist mithin nicht blofs die physische Beschaffenheit, sondern auch die chemische Zusammensetzung, welche uns zu beweisen trachtet, dafs die Harze des Elemi und Anime das nämliche krystallisirbare Unterharz enthalten. Es wird fast gewifs, dafs das von Bonastre in der Wurzel des *Theerbaums* (*arbre à brai*) entdeckte Harz, dessen Analyse wir Dumas verdanken, auch einerlei ist mit der uns beschäftigenden Substanz. In der That giebt der Vergleich der Zahlen Folgendes:

	Rechnung.	Dumas.
C^{40}	85,66	85,3
H^{66}	11,33	11,7
O	3,00	3,0
	100,00	100,0.

Es ist also sehr wahrscheinlich, dafs wir diese Substanz noch in vielen natürlichen Harzen, deren Basis sie bildet, finden werden. Es scheint zweckmäfsig, sie durch einen besonderen Namen zu unterscheiden.

H. Rose hat für die Zusammensetzung einiger Resinate die Formel gegeben $\dot{R} + C^{40}H^{64}O^4$. Es fragt sich nun, ob diefs nicht Quadri-Resinate seyen, da H. Trommsdorff für das Resinat der Silvinsäure die, von Liebig bestätigte, Zusammensetzung $\dot{R} + C^{40}H^{60}O^4$ gefunden hat.

Berzelius, diese Zusammensetzung mit der des Terpenthinöl-Chlorhydrats vergleichend, hält sie für die eines Biresinats, was das Atom der Silvinsäure auf

$C^{20}H^{30}O^3$

Digitized by Google

zurückführen würde [1]). Allein bei der eben mitgetheilten Analyse der Unterharze fanden wir 40 At. Kohlenstoff auf 1 und auf 3 Atome Sauerstoff, ohne dafs es möglich wäre, diese Zahl anders als unter sehr wenig wahrscheinlichen Voraussetzungen zu verdoppeln. Es scheint mir also gewifs, dafs das Atom der sauren Harze so ist, wie es direct die Versuche geben, d. h. dafs sie alle, eben so wie die Unterharze, 40 At. Kohlenstoff enthalten. Mulder [2]) hat kürzlich für die Zusammensetzung des Anthiar-Harzes die Formel $C^{16} H^{24} O$ gegeben. Offenbar stehen hierin Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältnifs 40 : 60, wonach man hätte $C^{40} H^{60} O^{4}$. Mulder, welcher Eigenschaften einer Säure an diesem Harze aufgefunden, fand, dafs es, mit Bleioxyd verbunden, drei Mal so viel Sauerstoff als dieses enthalte. Mulder hat drei Analysen gemacht; allein nur die erste giebt uns die erzeugte Menge von Wasser und Kohlensäure; bei der zweiten ging die Kohlensäure verloren und bei der dritten das Wasser. Ich schliefse daraus, dafs das Resulat seiner Analyse nicht ganz einwurfsfrei sey. Wir dürfen hoffen, dafs diese scheinbare Anomalie unter den Händen dieses geschickten Chemikers verschwinden werde.

Was die sauren Harze betrifft, so verdanke ich der Gefälligkeit unseres Kollegen Hrn. Fritzsche eine Probe Copaivharz und Silvinsäure [3]).

0,4345 vom krystallisirten Copaivharz gaben mir:

Kohlensäure	1,243
Wasser	0,3915.

Diefs, verglichen mit H. Rose's Analyse, giebt:

1) Berzelius's Jahresbericht, No. XVI S. 256.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXIV S. 422.

3) Hr. Fritzsche glaubt sie beide von Hrn. Schweizer erhalten zu haben.

Digitized by Google

		Rose.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	79,12	79,26	40	79,53
Wasserstoff	10,01	10,15	62	10,06
Sauerstoff	10,87	10,59	4	10,41
	100,00	100,00.		

Die Ansicht der folgenden Tafel zeigt, dafs diese Analysen nicht anders ausgelegt werden können:

C^{40}	=79,27 ;	C^{40}	=79,53 ;	C^{40}	=79,81
H^{64}	=10,35 ;	H^{62}	=10,06 ;	H^{60}	= 9,77
O^{4}	=10,38 ;	O^{4}	=10,41 ;	O^{4}	=10,42
	100,00		100,00		100,00.

Diefs Resultat vernichtet also die vermeintliche Isomerie zwischen der Silvinsäure und dem Copaivharz.

Anlangend das krystallisirte Harz, welches ich unter dem Namen Silvinsäure bekommen habe, so gaben 0,22 bei der Analyse:

Kohlensäure	0,574
Wasser	0,175

also:

		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	72,14	40	72,24
Wasserstoff	8,74	60	8,84
Sauerstoff	19,12	8	19,92
	100,00		100,00.

Da ich das Resultat dieser Analyse für vollkommen sicher halte, so scheint mir gewifs, dafs es ein Harz giebt von demselben Radical wie das in der Silvinsäure, aber mit doppeltem Sauerstoffgehalt. Ich nenne dieses Harz Oxysilvinsäure, und halte es für nützlich zu bemerken, dafs ein Harz, saurer als die Silvinsäure, schon vorausgesehen wurde [1]).

1) Berzelius's Lehrbuch, 1838, Bd. VII S. 32.

Digitized by Google

Wir können also die Zusammensetzung der untersuchten Harze durch folgende Formeln ausdrücken:

Elemi- und Animeharz	$C^{40}H^{66}O$
Betulin	$C^{40}H^{66}O^{3}$
Copaivharz	$C^{40}H^{62}O^{4}$
Silvinsäure	$C^{40}H^{60}O^{4}$
Oxysilvinsäure	$C^{40}H^{60}O^{8}$.

Aus diesen Formeln folgt:

1) Dafs die Harze sich wesentlich durch ihren Wasserstoffgehalt unterscheiden.

2) Dafs uns die Harze mehre Beispiele von der Verbindung eines nämlichen organischen Radicals mit verschiedenen Sauerstoffmengen darbieten.

XIX. *Farbenwechsel des Jodsilbers.*

Bestreicht man weifses Papier erstlich mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und darauf mit einer verdünnten von Jodkalium, so nimmt es, in Folge des gebildeten Jodsilbers, eine blafs gelbe Farbe an. Trocknet man nun das Papier, und hält es dann auf einige Augenblicke an ein Feuer, so verwandelt sich seine blasse Schlüsselblumenfarbe in ein prächtiges, der Sonnenblume ähnliches Gelb. Beim Erkalten verschwindet diese Farbe nach einigen Secunden gänzlich. Wenn man, während das Papier warm und stark gelb ist, einen Finger oder sonst einen kalten Gegenstand darauf hält, und dann schnell entfernt, so bleibt ein fast weifser Abdruck von demselben auf kurze Zeit zurück. Hr. Talbot, von dem diese Beobachtung herstammt, ist daher der Meinung, dafs das Jodsilber auf diese Weise zu Versuchen über Strahlung und Leitung der Wärme dienen könne. Einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit auf das Papier gebracht, rauben ihm die Eigenschaft, mit der Temperatur seine Farbe zu wechseln; allmälig verdampft aber das Ammoniak, und dann ist diese Eigenschaft wieder hergestellt. Kali und Natron zerstören sie aber bleibend; deshalb darf die Jodkaliumlösung auch nicht zu concentrirt seyn. (*Phil. Mag. Ser. III Vol. XII p.* 258.)

Digitized by Google

XX. *Ueber das Amyloid, eine neue Pflanzensubstanz;*
von Dr. Th. Vogel und Dr. M. J. Schleiden.

Wir wünschen in den folgenden kurzen Bemerkungen nur aufmerksam zu machen auf eine, wie uns scheint, höchst interessante vegetabilische Materie, da es uns zu einer ausführlichen Untersuchung derselben eben so sehr an Zeit als an Material mangelte [1]).

Schleiden hat in dieser Zeitschrift (Bd. XXXXIII Seite 398) in einer Note einer Entdeckung erwähnt, dafs beim Embryo einer *Schotia latifolia* die Zellenmembran selbst durch Jodine blau gefärbt wird. Wir fanden bei unseren Untersuchungen über den Embryo der Leguminosen mehrfach ein ähnliches Verhalten, aber auch zugleich so wesentliche Abweichungen dieser Substanz von der Natur des Stärkemehls, dafs wir uns berechtigt halten, dieselbe als eine neue vegetabilische Substanz anzusprechen, die wir wegen ihrer Eigenschaft, mit kochendem Wasser eine Art Kleister zu bilden und durch Jodine blau gefärbt zu werden, Amyloid nennen.

Das Amyloid kommt gebildet in der Natur vor. Wir fanden es bis jetzt bei *Schotia latifolia* und *speciosa*, *Hymenaea Courbaril*, *Alucunna urens* und einer anderen unbestimmten Art desselben Genus und bei *Tamarindus indica*. — Bei allen diesen Pflanzen sind die Saamen sehr grofs, ohne Albumen, und die verhältnifsmäfsig dünne Saamenschale wird fast ganz von den fleischigen Cotyledonen angefüllt. Das Parenchyma dieser Cotyledonen besteht, mit Ausschlufs der sehr zarten Epidermis und der Gefäfsbündel, die, bald rundlicher, grö-

1) Diese Bemerkungen wurden schon im Frühjahr 1838 von uns niedergeschrieben, ihre Veröffentlichung durch Zufall bis jetzt verschoben.

Digitized by Google

fsere, mit Luft erfüllte Intercellularräume, bald regelmäfsig-polyëdrisch, nur zarte, ebenfalls lufterfüllte Intercellulargänge bilden. Bei allen Zellen sind die Wandungen sehr verdickt, mit mehr oder minder deutlich erkennbaren Schichten, und von Porencanälen durchbohrt, die nach Aufsen enger, nach Innen sich trichterförmig erweitern.

Der Inhalt dieser Zellen ist eine geringe Menge körnigen Schleims, der durch Jodine brandgelb gefärbt wird, und in Alkohol, kaltem und kochendem Wasser unauflöslich ist.

Dem unbewaffneten Auge erscheint die Cotyledonarsubstanz weifsgelb, etwa von der Farbe des Elfenbeins, und läfst sich mit dem Rasirmesser in feine Spähne schneiden.

Mit Jodtinktur benetzt, nimmt die Zellenwandung in ihrer ganzen Dicke eine prachtvolle blaue Farbe an. In kleine Theile zerschnitten und mit kaltem Wasser in einem Porcellanmörser zerrieben, löst sich ein Theil der Masse in Wasser auf, welche Lösung sich ganz eben so verhält wie die gleich zu erwähnende in heifsem Wasser.

Kocht man die in kleine Stückchen zerschnittenen Cotyledonen in Wasser, so löst sich eine gröfsere Menge auf und bildet eine Art von Kleister, der aber, selbst bei bedeutender Verdickung, beim Abkühlen nicht gelatinirt. Nach 12stündigem Kochen bleibt aber doch noch immer, wie es scheint, das ganze Zellgewebe zurück, und nur an äufserst feinen Schnitten sieht man, mit Hülfe des Mikroskops, dafs von den die Wand bildenden Schichten nur die mittleren, mit Ausnahme der inneren und äufseren, aufgelöst sind. Am leichtesten löst sich die Substanz bei *Schotia* am schwersten bei *Tamarindus* auf. Nichts destoweniger werden aber auch nach noch so langem Kochen und nach noch so häufigem Wechseln des Wassers die übrigbleibenden Schichten auch dann noch in ihrer ganzen Masse blau durch Jodine.

Digitized by Google

Ob sich bei länger fortgesetztem Kochen oder in papinianischer Digestion alles auflöse, haben wir nicht versuchen können.

Die beim Kochen gebildete klebrige Flüssigkeit wird durch wäfsrige Jodine, nach Maafsgabe der zugeführten Menge, blafsgelb bis dunkelgoldgelb gefällt. Durch weingeistige Jodtinktur wird sie dagegen als eine schöne blaue *Gallerte* niedergeschlagen. Dieser blaue Niederschlag löst sich aber in destillirtem Wasser vollständig mit *goldgelber Farbe* auf, und wird daraus durch Zusatz von Schwefelsäure in braunen Flocken gefällt.

Durch absoluten Alkohol wird die Auflösung in heifsem Wasser als eine klare, helle Gallerte gefällt, und diese Gallerte wird durch Jod nicht gefärbt.

In diluirtem Aetzkali löst sich die Masse, ähnlich wie in heifsem Wasser auf. Durch Zusatz von Jodine und Säure wird sie daraus als blaue Gallerte niedergeschlagen, welche sich in destillirtem Wasser mit goldgelber Farbe auflöst, ohne dafs nun durch neuen Säurezusatz die blaue Farbe wieder hergestellt würde.

In diluirter Schwefelsäure löst sie sich ebenfalls wie in Wasser zu einer klebrigen Flüssigkeit mit etwas röthlichem Schimmer auf, deren Verhalten gegen Jod und Wasser mit dem vorigen übereinstimmt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich rasch zu einer braunen Flüssigkeit auf, die durch Jod nur in dunkelbraunen Flocken gefällt wird.

Weitere Versuche, namentlich, ob sich durch Kochen mit Schwefelsäure aus dem Amyloid Zucker bilde u. s. w., konnten wir wegen Mangels an Material nicht anstellen, und ersuchen Chemiker um weitere Verfolgung dieser Andeutungen.

Schliefslich bemerken wir noch, dafs das in der oben erwähnten Anmerkung zu vorschnell von Schleiden Mitgetheilte nach dem Gegenwärtigen zu berichtigen ist.

Digitized by Google

XXI. *Ungleiche Erhitzung der Elektroden einer Volta'schen Batterie.*

Als Hr. Gassiot die Verbindungsdrähte einer kräftigen Volta'schen Batterie über Kreuz hielt, so dafs sie, zwei Zoll von ihren Enden, ein Achtelzoll von einander blieben, trat die gewöhnliche Flammen-Erscheinung ein, und bei allmäligem Auseinanderrücken der Drähte liefs sich die Flamme bis zu einem Viertelzoll verlängern. Nach einer halben Minute war der positive Draht an seinem Ende rothglühend geworden, und bald darauf wurde er weifsglühend, bis er zuletzt sein eigenes Gewicht nicht mehr zu tragen vermochte, und herabbog. In der Meinung, die Erscheinung möge von einer Eigenthümlichkeit der Drähte herrühren, wurden dieselben gegen einander vertauscht; allein der Erfolg war derselbe, der positive Draht erhitzte sich beständig wenigstens bis auf zwei Zoll von der Berührungsstelle (*beyond the contact*; — zuvor war nicht von Berührung die Rede. *P.*), während der negative kalt blieb. — Hr. Brayley bezeugt die Richtigkeit der Angabe, und fügt hinzu, dafs Hr. Gassiot den anfänglich blofs mit Kupferdrähten angestellten Versuch späterhin mit gleichem Erfolg auch mit Drähten von Platin, Eisen, Stahl und Messing wiederholt habe. — Die angewandte Batterie, nach Daniell's Methode construirt, bestand aus 160 irdenen Gefäfsen von Gehalt einer halben Pinte; das Zink stand innerhalb, statt der Membran diente Packpapier, und die Flüssigkeiten waren Lösungen von Kupfervitriol und von Kochsalz (*Phil. Mag. Ser. III Vol. XIII p.* 436) — Hr. G. hält die eben beschriebene Erscheinung für gänzlich neu; ähnliche, obwohl bei weitem nicht so starke Temperatur-Ueberschüsse des positiven Pols der Säule über den negativen sind indefs schon früher von mehren Physikern beobachtet, doch auch nicht mit Berücksichtigung aller dabei in Betracht kommenden Umstände, namentlich der Abkühlung, welche das besser als Zink die Wärme leitende Kupfer verursacht. Siehe Fechner's Lehrbuch des Galvanismus, S. 313.

Digitized by Google

XXII. *Einige Bemerkungen über die von Berzelius, in Betreff der Passivität des Eisens, geäufserten Ansichten; von C. Schoenbein.*

Berzelius hat in seinem jüngst erschienenen Jahresbericht meiner ersten Arbeiten über die Passivität des Eisens erwähnt, und bei diesem Anlafs theoretische Ansichten aufgestellt, über welche ich nicht umhin kann einige Bemerkungen zu machen.

Die Thatsache, dafs Eisen, als positiver Pol einer Säule dienend, von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen wird und Sauerstoff wie das Platin an sich frei auftreten läfst, erklärt Berzelius auf folgende Weise: »Das positive Polende, sagt er, kann als ein elektropositives Metall par excellence betrachtet werden; mit diesem mufs das Eisen, wie jedes andere Metall, elektronegativ werden. Der Unterschied liegt nur darin, dafs das Eisen das Vermögen besitzt, den neuen Zustand in einem höheren Grade zu behaupten, als andere Metalle.« Wenn es mir nun gleich unmöglich ist einzusehen, warum das Eisen dadurch, dafs es mit dem positiven Pole einer Säule in leitende Berührung kommt, elektro-negativ werden soll, so will ich dennoch zugeben, dafs dem so sey; aber fragen möchte ich dann, wie es wohl zugehe, dafs diese Negativität nur in dem einzigen Falle eintritt, wo mit dem Eisen, als dem positiven Pole der Säule, deren Kreis geschlossen wird. Es sollte, wie mir scheint, nach den von Berzelius entwickelten Ansichten, ein Eisendraht, der durch eines seiner Enden mit dem positiven Pol einer offenen Säule communicirt, an seinem anderen Ende nicht angegriffen werden, wenn man dieses z. B. in verdünnte Salpetersäure einführt; denn das positive Polende, als positives Metall par ex-

Digitized by Google

cellence wirkend, ruft ja in dem Eisen Elektronegativität hervor. Die Erfahrung lehrt, dafs unter den erwähnten Umständen das genannte Metall gerade so sich gegen die Säure verhält, als wenn dasselbe für sich allein in die Flüssigkeit eingeführt worden wäre; das Eisen wird angegriffen. Aus dieser Thatsache scheint zu erhellen, dafs das Eisen durch den Contact mit dem positiven Pole einer offenen Säule keine Veränderung in seiner elektro-chemischen Natur erleidet. Wenn ich anders Berzelius richtig verstanden habe, so müfste, seiner Ansicht nach, das Eisen für sich allein schon und ohne in irgend eine Flüssigkeit einzutauchen, dadurch negativ oder passiv, eine Art edles Metall werden, dafs man es für einige Zeit in Berührung mit dem positiven Pol einer offenen Säule setzte. Die Erfahrung zeigt aber, dafs, um die Passivität im Eisen vermittelst einer Säule hervorzurufen, die Erfüllung zweier Bedingungen unerläfslich ist: es mufs das Eisen als positiver Pol in eine oxyelektrolytische Flüssigkeit eingetaucht, und mit dieser Operation die Säule geschlossen werden. Gesetzt nun, es wäre auch, nach der Berzelius'schen Hypothese, für das Auftreten der Negativität im Eisen das Geschlossenseyn der Säule nöthig, so sollte, falls ein mit dem positiven Pol verbundener Eisendraht zuerst in verdünnte Salpetersäure eingeführt wird, die chemische Wirkung der letzteren auf das Metall in demselben Augenblicke aufhören, wo man den negativen Pol der Säule mit der sauren Flüssigkeit in Verbindung setzt. Allein nach meinen Erfahrungen tritt unter den angeführten Umständen die Passivität des Eisens auch nicht ein. Ich mufs hier wiederholt auf den wichtigen Umstand aufmerksam machen, dafs das Eisen durch den Strom einer Säule nicht in den passiven Zustand versetzt werden kann, falls dasselbe unmittelbar vor dem Schliefsen des Kreises von der Flüssigkeit, gegen die es (das Eisen) chemisch indifferent gemacht werden soll, angegriffen worden ist;

und ich muſs ferner in Erinnerung bringen, daſs die Passivität eben so wenig durch bloſse strömende Elektricität in dem Eisen hervorgerufen werden kann, als der bekannte polare Zustand in den Metallen, welche als Elektroden gedient haben. Damit der eine und der andere dieser Effecte erhalten werde, ist unumgänglich, auſser einem Strome, noch die Gegenwart elektrolytischer Flüssigkeiten nöthig, in welche die Metalle einzutauchen haben, deren elektromotorischer Charakter verändert werden soll. Diese Thatsache ist von der allergröſsten Wichtigkeit und enthält ohne allen Zweifel den Schlüssel für die Erklärung aller Passivitäts-Erscheinungen sowohl, als auch der Modificationen, welche die elektro-chemische Natur der Metalle unter gewissen Umständen erleidet. Ich werde demnächst die Lösung dieses Räthsels versuchen, und, wie ich hoffe, auf eine Weise, die genügend seyn, und welche namentlich auch darthun wird, daſs weder das Eisen, noch irgend ein anderes Metall indem es unter den durch Hrn. Marianini und andere Physiker bekannt gemachten Umständen seinen elektrochemischen Charakter verändert, eine wirkliche Modification seiner ursprünglichen Beschaffenheit erleidet; daſs, mit anderen Worten, aus einem positiven Metall nie ein negatives und aus einem negativen nie ein positives werden kann. Meine letzte Arbeit über die Polarisation der metallischen Elektroden wirft bereits ein ziemlich helles Licht auf die Ursache der Veränderung der elektromotorischen Verhältnisse der Metalle, und zeigt, daſs letztere an der Erregung der secundären Ströme keinen Theil haben. Es ist nicht schwer einzusehen, daſs mit der richtigen Deutung der in Rede stehenden Erscheinungen auch eine Reihe anderer, für die elektro-chemische Theorie höchst wichtiger Probleme gelöst seyn wird, und daſs namentlich dadurch die Frage über das Verhältniſs der chemischen Thätigkeit zum hydro-elektrischen Strome zur unwiderruflichen Entscheidung kommen muſs.

Digitized by Google

Kehren wir nun wieder zu unserem eigentlichen Gegenstande zurück. Berzelius spricht in seinem Jahresberichte die Ansicht aus, dafs eine, in den Volta'schen Kreis gestellte Kalilösung deshalb an dem als positiver Pol dienenden und in sie eintauchenden Eisendraht den Sauerstoff (unabhängig von der Schliefsungsweise der Säule) frei auftreten lasse, weil sie als elektro-positiver Körper das Metall elektro-negativ mache. Neutralisiren wir das Kali mit irgend einer Sauerstoffsäure, z. B. mit Salpetersäure, so verhält sich das Eisen, wie die Erfahrung lehrt, in dem Neutralsalz gerade so wie in der Kalilösung. Der elektro-chemisch indifferente Salpeter kann aber, wie mir scheint, nach Berzelius's Ansichten unmöglich so auf das Eisen wirken, wie er sich denkt, dafs diefs das Kali thue. Wenn aber in zwei so verschiedenartigen Lösungen die gleiche Passivitäts-Erscheinung eintritt, oder, um mit Berzelius zu reden, das Eisen unter einander so entgegengesetzten Umständen elektro-negativ wird, so ist es mir kaum möglich die Aeufserung meines Zweifels an der Richtigkeit der fraglichen Erklärungsweise zurückzuhalten. Es scheint mir überdiefs eine mit letzterer nicht in gutem Einklange stehende Thatsache zu seyn, dafs concentrirte Salpetersäure, der Berzelius doch gewifs einen eminent elektro-negativen Charakter zuschreibt, dieselbe Wirkung auf das Eisen hat, welche der schwedische Naturforscher der Kalilösung beimifst. Ist es nach den Grundsätzen der heutigen Elektrochemie möglich, dafs eine der kräftigsten Säuren und eine der kräftigsten Basen auf einen dritten Körper einen und eben denselben elektro-chemischen Einfluſs ausübt? Nach meinem unmafsgeblichen Dafürhalten mufs diese Frage durchaus verneinend beantwortet werden.

Die Hypothese Berzelius's über die Ursache der Passivität läfst, wie mir scheinen will, ebenfalls nicht einsehen, warum z. B. das secundär passive Ende eines

Digitized by Google

Eisendrahtes wieder thätig wird, wenn man das natürliche (active) Ende desselben Drahtes zuerst in gewöhnliche Salpetersäure taucht, und warum umgekehrt das natürliche Ende in den passiven Zustand tritt, wenn man vor letzterem das passive Ende in die Säure führt. Nach Berzelius haben wir in einem Eisendraht mit einem passiven und activen Ende ein Volta'sches Element, in welchem ersteres Ende als das negative und letzteres als das positive Metall zu betrachten ist. Warum hört nun, sobald beide Enden in der Säure sich befinden, jeder Volta'sche Gegensatz zwischen denselben auf; oder warum wird das negative Ende positiv, wenn man das positive Ende zuerst in die Säure taucht, und warum wird dieses negativ, wenn jenes zuerst in die saure Flüssigkeit gebracht wird? Warum wird überhaupt der Volta'sche Erfolg bestimmt von der Ordnung, in welcher beide Enden nach einander in die Säure eingeführt werden? Da der negative Theil des in Rede stehenden Plattenpaares von der gleichen Säure umgeben ist, mit welcher der positive Theil in Berührung steht, und da jener, für sich allein in die Säure gebracht, eben so gut fortfahren würde passiv zu seyn, als dieser unter den gleichen Umständen in seiner Thätigkeit verharrt, so sehe ich, wenn ich mich auf den Berzelius'schen Standpunkt versetze, durchaus keinen Grund, warum beide Enden, wenn sie irgendwie leitend mit einander verbunden sind, nach dem Eintauchen in die Säure nicht in demjenigen elektromotorischen Zustand verbleiben, in welchem sie sich vor der Immersion befunden, und ich begreife nicht, warum immer das zuletzt in die Säure eingeführte Ende die Beschaffenheit des erst eingetauchten annimmt.

Meiner Ansicht nach kann die eben besprochene Thatsache von der Contacthypothese nicht erklärt werden, und deswegen betrachte ich auch das Urtheil, welches Berzelius über den von Faraday und mir selbst

aus einigen Passivitäts-Erscheinungen zu Gunsten der chemischen Theorie des Galvanismus gezogenen Schluſs gefällt hat, für eben so wenig gegründet, als das Fechner'sche, welches ich neulich in den Annalen beleuchtete.

Noch hätte ich Einiges über die von Berzelius in Betreff der Passivität des Eisens geäuſserten Ansichten zu sagen; ich unterlasse dieſs aber, da ich, wie bereits bemerkt, beabsichtige, in einiger Zeit dem wissenschaftlichen Publicum eine eigene Arbeit über die Ursache des anomalen elektro-chemischen Verhaltens des erwähnten Metalles vorzulegen; bei welchem Anlaſs ich auf die noch zu erörternden Punkte zurückkommen werde.

Wenn ich in voranstehenden Zeilen meine Meinung freimüthig ausgesprochen, wenn ich es gewagt habe die Richtigkeit einiger Ansichten des Mannes zu bezweifeln, auf den unsere Zeit mit allem Rechte stolz ist, und welcher unstreitig unter den jetzt lebenden Chemikern den höchsten Rang einnimmt; so wird mir, ich bin dessen überzeugt, Berzelius selbst die genommene Freiheit am allerwenigsten übel deuten; denn ihm liegt, wie jedem ächten Naturforscher, die Ermittlung der Wahrheit unendlich mehr am Herzen, als die Festhaltung seiner hypothetischen Ansichten.

XXIII. *Ueber die Berechnung des specifischen Gewichts der Dämpfe.*

Im 41sten Bande dieser Annalen wurde gezeigt, wie man das specifische Gewicht der Dämpfe auf eine rationale Weise aus den Ergebnissen der Beobachtung berechnen könne. Namentlich wurde gezeigt, daſs, wenn man die vier dabei in Betracht kommenden Barometerstände

Digitized by Google

stände als gleich annimmt, und auch von den entsprechenden Temperaturen nur die beim Zuschmelzen der Röhre als verschieden von den übrigen drei ansieht, die Rechnung auf neun oder zehn Zeilen zurückgeführt werden kann, sobald man sich erlaubt, die Correctionen für die Glas-Ausdehnung und den Luft-Rückstand zu vernachlässigen. Mit einer kleinen Abänderung der Formel läfst sich indefs, bei gleicher Kürze der Rechnung, auch der Luft-Rückstand berücksichtigen, ja wenn dieser eine gewisse, nicht zu geringe, noch zu beträchtliche Gröfse hat, sogar ein genaueres Resultat erlangen.

Bezeichnet nämlich wie früher:

das Gewicht eines Kubikcentimters in Grammen	beim Barometerstand $=b$. Temp. $=t$.	Temp. $=t'$.
der Luft	s	s'
des lufthaltigen Dampfs	S	S'
das Volum in Kubikcentimetern		
der dem Dampfe beigemengten Luft	v	v'
des Glasgefäfses	V	V'

und heifst P der Gewichts-Unterschied zwischen dem bei t' mit lufthaltigem Dampf und bei t mit Luft gefüllten Gefäfs (ein Unterschied, der positiv oder negativ seyn kann, je nachdem der Dampf specifisch schwerer oder leichter ist als die Luft), so hat man:

$$\pm P = V'S' - Vs \quad ; \quad S' : S = s' : s$$

und dadurch das specifische Gewicht des lufthaltigen Dampfs:

$$\frac{S}{s} = \frac{Vs \pm P}{V's'}.$$

Aus dieser Formel, die nur in der Ausdrucksweise von der früher gegebenen (4) abweicht, ergiebt sich, wie a. a. O. näher entwickelt worden, durch Multiplication mit $\frac{V}{V-v}$ hinlänglich genau $\frac{\sigma}{s}$ oder das specifische Gewicht des reinen Dampfs:

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{Vs \pm P}{(V-v)s'} \cdot \frac{V}{V'} \quad \ldots\ldots\ldots (A)$$

oder wenn man $V' = V$ setzt, d. h. die Correction für die Ausdehnung des Gases vernachlässigt:

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{s}{s'} \cdot \frac{Vs \pm P}{(V-v)s} \quad \ldots\ldots\ldots (B)$$

Da V' in Wahrheit gröfser ist als V, so giebt diese Formel das specifische Gewicht des Dampfs immer etwas zu grofs. Wenn also das dem Dampfe beigemengte Luftvolum nicht sehr bedeutend ist, kann man sich erlauben zu setzen:

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{s}{s'} \cdot \frac{(V-v)s \pm P}{(V-v)s} \quad \ldots\ldots\ldots (C)$$

da der Unterschied zwischen den Ausdrücken (B) und (C) nur

$$\frac{s}{s'} \cdot \frac{v}{V-v}$$

beträgt, und, als das specifische Gewicht des Dampfs vermindernd, das Resultat sogar genauer macht.

Nach der Formel (C) läfst sich nun die Rechnung in zehn Zeilen ausführen, und zwar, da

$$s : s' = 1 + \alpha t' : 1 + \alpha t,$$

mit Hülfe der früher für die Logarithmen der letzteren Gröfsen gegebenen Tafel.

Beispiel. Es war:

$V - v = 264{,}5$ C.C. [1]) $t' = 170°$ C. $b = 744$ Mm.
$P = +0{,}606$ Grm. $t = 9{,}5$

$Log\,(1+\alpha t')$	$= 0{,}20965$	
$-Log\,(1+\alpha t)$	$= 0{,}01481$	
	$0{,}19484$	Zahl: 1,566,
$+Log.P$	$= 0{,}78247 - 1$	
	$0{,}97731 - 1$	
$-Log\,(V-v)$	$= 2{,}42243$	
	$0{,}55488 - 3$	
$-Log.s$	$= 0{,}08972 - 3$	
	$0{,}46516$	Zahl: 2,918
	Spec. Gewicht	$= 4{,}484.$

1) V, das hier nicht in die Rechnung eingeht, war 265 C.C.

Digitized by Google

Auf die a. a. O. S. 454 angegebene Weise berechnet, ergiebt sich diefs specifische Gewicht

ohne Glascorrection, d. h. nach (B) $=4{,}487$

mit derselben, d. h. nach (A) $=4{,}468$.

Ohne diese Correction, also nach Formel (B), aber mit Berücksichtigung des Umstandes, dafs bei dem gewählten Beispiel der Barometerstand während des Zuschmelzens der Röhre 740 Mm. war (wofür man in obiger Rechnung vom $Log.(1+\alpha t)$ die Berichtigung für 744 bis 740, d. h. 4 Mm. aus Taf. IV S. 465 a. a. O., nämlich 0,00228 abzuziehen hätte, und dadurch die Zahl 4,508 bekäme), findet Hr. Dr. Müller [1]).

$=4{,}512$.

Mit Berücksichtigung der Glascorrection, also nach Formel (A), ergäbe sich unter denselben Umständen:

$=4{,}492$.

Diefs Resultat, das richtigste von allen, kommt also den beiden ersten Zahlen näher.

Wenn das Wägen des mit Dampf erfüllten Glasgefäfses sogleich nach dem Erkalten desselben vorgenommen wird, möchte wohl nur sehr selten zwischen dieser Operation und dem Zuschmelzen des Gefäfses eine barometrische Differenz von 4 Millimetern eintreten. In den meisten Fällen dürfte diese Differenz wohl nicht 1 Mm. betragen, und dann ist der Fehler, der aus Vernachlässigung der Glascorrection entspringt, besonders wenn die Temperatur t' sehr hoch ist, bedeutender als der Einfluſs der barometrischen Differenz. Wenn man also die Glascorrection durchaus vernachlässigen will, so kann man auch die Aenderungen des Barometerstandes unberücksichtigt lassen, und ohne Schaden bei der Formel (C) stehen bleiben, zumal sie, bei gröfster Kürze der Rechnung, ein Resultat liefert, das dem wegen der Glascorrection berichtigten näher kommt, besonders wenn das rückständige Luftvolum gröfser ist als im gewählten

1) Annal. d. Pharm. Bd. XXVIII S. 162.

Digitized by Google

Beispiel, wo es nur 0,5 C.C. betrug. Die Berücksichtigung der Glascorrection ist übrigens eine sehr geringe Mühe, da sie die Rechnung nur um zwei Zeilen verlängert.

XXIV. *Ueber die Fortpflanzung der Wärme in Flüssigkeiten; von Hrn. Despretz*[1]).

Rumford hat zu beweisen gesucht, dafs die Flüssigkeiten und Gase keine Wärmeleiter seyen. Er erklärt die Fortpflanzung der Wärme in den Flüssigkeiten durch eine Bewegung der Theilchen. Nicholson und Pictet dagegen haben, durch Erwärmung der Flüssigkeit von der Oberfläche her, dargethan, dafs diese Körper leitend sind.

Vor allem sind Murray's Versuche entscheidend. Dieser Gelehrte sah, als er Flüssigkeiten in Gefäfsen von Eis von oben her erwärmte, die Temperatur am Boden der flüssigen Säule um mehre Grade steigen. Diese Flüssigkeiten waren Oel und Quecksilber.

Alle diese Versuche dienten wohl dazu, die Wärmeleitung der Flüssigkeiten festzustellen, nicht aber das Gesetz der Fortpflanzung kennen zu lernen. Es ist diefs Gesetz, welches ich mir vorgenommen in gegenwärtiger Arbeit nachzuweisen.

Mein Apparat besteht aus einem Holzcylinder von 218 Millimetern innerem Durchmesser und 1 Meter Höhe; seine Wandung war 28 Millimeter dick, und sein Boden bestand aus verzinntem Kupferblech.

Durch Löcher in der Wand dieses Cylinders wurden zwölf Thermometer horizontal hineingesteckt, und zwar so, dafs die Mitte des Behälters eines jeden die Axe des Cylinders einnahm. Die Länge der Behälter betrug 70 Millimeter.

1) *Compt. rend. T. VII p.* 933.

Digitized by Google

Der Abstand des oberen Thermometers von der Wärmequelle betrug 46 Millimeter. Die sechs, dieser Quelle näheren, Thermometer waren 45 Millimeter von einander entfernt, die übrigen 90. Der metallische Boden stand mit Wasser von der Temperatur der Luft in Berührung. Auf dem oberen Theil der Flüssigkeitssäule ruhte ein zur Aufnahme von heifsem Wasser bestimmtes Gefäfs von dünnem Kupfer. Um am Beobachtungsort die Temperatur nicht zu verändern, hatte man diefs Kupfergefäfs so eingerichtet, dafs es von einem anstofsenden Zimmer mit siedendem Wasser versehen werden konnte; ein zweites Rohr führte das heifse Wasser in dieses Zimmer zurück, so dafs keine Dämpfe, aufser einer geringen Menge, die aus dem Zwischenraum von 2 Linien zwischen dem Gefäfs und dem Cylinder hervordrang, in der den Apparat umgebenden Atmosphäre erschienen.

Der Versuch, dessen Resultate wir sogleich angeben wollen, dauerte zwei und dreifsig Stunden. Während dieser Zeit gofs man ohne Unterbrechung von fünf zu fünf Minuten siedendes Wasser in das Kupfergefäfs. So war dann die Temperatur so constant wie möglich. Von Stunde zu Stunde zeichnete man die Temperatur der flüssigen Säule auf; erst nach 24 Stunden konnte deren Zustand als stillstehend betrachtet werden. Man beobachtete dann noch sechs Stunden lang die Temperatur. Das Mittel aus diesen ist weiterhin angegeben. Als Boden war ein metallischer guter Leiter gewählt, um den unteren Theil auf eine constante Temperatur zu erhalten; aber die Einwirkung desselben war Null. Das letzte Thermometer schwankte nicht; nur die sechs ersten zeigten eine merkliche Temperatur-Erhöhung. Das nächste an der Wärmequelle zeigte gegen die Luft einen Ueberschufs von 37°,24 C., das entfernteste von den sechs dagegen nur einen von 3°,45.

Digitized by Google

Versuch. — Dauer, 32 Stunden. — Stand der Thermometer in den letzten sechs Stunden. — Temperatur der Luft 8°,78 C.

Thermometer.	Temperatur.	Ueberschufs üb. d. Luft.	Quotient.
No. 1	46°,03 C.	37°,24 C.	
- 2	32 ,82	22 ,04	2,2
- 3	23 ,31	14 ,53	2,3
- 4	17 ,91	9 ,13	2,2
- 5	14 ,43	5 ,65	2,2
- 6	12 ,23	3 ,45	

Bekanntlich sind in einer Metallstange von unbegränzter Länge die Temperaturen verknüpft durch die Formel:

$$U = Ae^{-x\sqrt{\frac{\gamma}{k}}} + Be^{x\sqrt{\frac{\gamma}{k}}}$$

und in einer Stange von begränzter Länge durch:

$$U = Ae^{-x\sqrt{\frac{\gamma}{k}}}.$$

U ist der Temperatur-Ueberschufs eines Punkts über die Luft in einem Abstand x von der Quelle; γ die äufsere und k die innere Leitungsfähigkeit. A und B sind Constanten.

Diese beiden Gleichungen führen zu folgendem Gesetz: Nimmt man die Temperaturen von drei gleich-abständigen Punkten, und zieht von ihnen die Lufttemperatur ab, so findet man, dafs die Summe des ersten und letzten Ueberschusses, dividirt durch den zweiten Ueberschufs, einen constanten Quotienten giebt.

Auf diese Weise wurden die Quotienten in obiger Tafel erhalten. Diefs Gesetz gilt sowohl für eine endliche als für eine unendliche Stange. Allein die letztere giebt aufserdem eine ihr eigenthümliche Relation. Die verschiedenen Ueberschüsse für gleich-abständige Punkte nehmen in geometrischer Progression ab. Diese letztere Bedingung ist im vorliegenden Versuch erfüllt. Um sie zu bewahrheiten nahm man den Quotienten jedes Ueber-

Digitized by Google

schusses durch den unmittelbar vorhergehenden Ueberschufs. Die Resultate wichen sehr wenig von der Zahl 1,60 ab. Um ein sichereres Mittel zu haben, nahm man die Quotienten zu zwei und zwei, und zog daraus die Quadratwurzel; dann nahm man sie zu drei und drei und zog daraus die Kubikwurzel, und so fort. So erhielt man 15 Zahlen, für deren Mittel sich 1,609 ergab.

Mithin pflanzt sich die Wärme in Flüssigkeiten, die von oben her erwärmt werden, nach gleichem Gesetze wie in Metallstäben fort.

XXV. *Ueber einen neuen Condensator der Elektricität; von Hrn. Péclet.*

(*Compt. rend. T. VII p.* 486.)

Der neue Condensator besteht aus drei Glasplatten, die sorgfältig auf einander abgeschliffen, und, mittelst Eiweifs, ganz mit Blattgold belegt worden sind. Eine dieser Platten, die ich mit *A* bezeichnen will, ist an einem gewöhnlichen Goldblatt-Elektrometer befestigt und auf seiner oberen Fläche überfirnifst. Die zweite, welche ich *B* nennen will, ruht auf der ersten; sie ist auf beiden Seiten gefirnifst, und an einem Punkt ihres Umfangs sitzt horizontal ein vergoldetes ungefirnifstes Kupferstäbchen; auch ist sie in der Mitte, wie die bewegliche Platte der gewöhnlichen Condensatoren, mit einem zu ihrer Handhabung dienenden Glasstab versehen. Auf dieser Platte endlich befindet sich die dritte Platte *C*, welche, zur Durchlassung des Stabes von *B*, in ihrer Mitte mit einem Loch versehen ist. Die Platte *C* ist blofs an der Unterseite gefirnifst und auf dem Loch in ihrer Mitte mit einer Glasröhre versehen, welche den Stab von *B* umschliefst, aber kürzer als dieser ist.

Digitized by Google

Die Gebrauchsweise dieses Apparats ist nun folgende: Man berührt die obere Platte mit dem Metall, dessen Wirkung auf das Gold man kennen lernen will, und setzt die Platte *B* mit dem Boden in Verbindung. Dann unterbricht man diese Verbindung, hebt die Platte *C* ab und berührt die Platte *A*. Nachdem man diese Operation einige Male wiederholt hat, hebt man mittelst des Stiels der Platte *B* zugleich die beiden Platten *B* und *C* ab. Die Goldblätter des Elektrometers divergiren nun, desto stärker, je öfterer der Contact vollzogen ward.

Die Goldblättchen sind eingeschlossen in einen Kasten von parallelen Glasplatten, der auf einem mit Stellschrauben versehenen Fufse ruht, auf welchem an einer Seite eine senkrechte Platte mit einem kleinen Loch, und auf der andern Seite ein senkrechter getheilter Gradbogen, dessen Mitte in gleicher Höhe liegt mit dem Loch in der Platte und dem oberen Ende der Goldblättchen. Man sieht durch das Loch der Platte, wenn man beobachten will.

Um eine Idee von der Empfindlichkeit dieses Apparats zu geben, will ich zwei Versuchsreihen anführen. Nach Berührung der oberen Platte mit einem Eisendraht gaben 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Contacte eine Divergenz der Goldblättchen von $9\frac{2}{3}^{\circ}$, 20°, 25°, 31°, 41° und 88°. Bei Berührung der oberen Platte mit einem Platindraht gab ein einziger Contact nur eine schwache Ausweichung; nach dreimaligem Contact stieg diese aber auf 15°, und nach 20maligem auf 53°.

Zu den Versuchen mit Platin wurde ein zuvor in der Weingeistlampe geglühter Platindraht angewandt, und man wusch die Hände mit destillirtem Wasser ab. Durch vielmaligen successiven Contact, wobei ich die obere Platte mit den Fingern berührte, versicherte ich mich zuvor, dafs die Platten keine Elektricität verbargen.

Die neue Thatsache der Elektricitäts-Erregung durch

Digitized by Google

den Contact von Gold und Platin wurde auch direct erwiesen durch einen einfachen Condensator, der dadurch höchst empfindlich gemacht worden, dafs man den Firnifsschichten eine zweckmäfsige Dicke gegeben, und deren Oberflächen vollkommen eben gemacht hatte.

Mittelst des doppelten und des einfachen Condensators fand ich, dafs alle Metalle, welche ich prüfte, positiv waren gegen Gold, und dafs sie, in ihrer elektromotorischen Kraft, in Bezug auf das Gold, folgende Reihe einnahmen:

Zink, *Blei*, *Zinn*, *Wismuth*, *Antimon*, *Eisen*, *Kupfer*, *Silber*, *Platin*.

Wismuth, Antimon und Eisen gaben so wenig verschiedene Wirkungen, dafs ich ihnen erst durch die Mittelwerthe aus einer grofsen Anzahl von Versuchen ihre Stelle in der Reihe anweisen konnte.

Aus den Einrichtungen des Apparats erhellt, dafs die in Freiheit gesetzte Elektricitätsmenge, welche die Goldblättchen zum Divergiren bringt, proportional ist der Anzahl der Berührungen. Nun geht aus zahlreichen Versuchen hervor, dafs die Divergenz, bis zu etwa 20°, proportional ist der Anzahl der Berührungen. Bis zu dieser Gränze ist also die Divergenz proportional den Elektricitätsmengen. Es würde leicht seyn eine Tafel zu entwerfen, welche die den Divergenzen über 20° entsprechenden Elektricitätsmengen angäbe, da diese Mengen proportional sind der Anzahl der Berührungen.

Die einfachen oder multiplicirenden Condensatoren können indefs nicht gebraucht werden, um die Verhältnisse der durch den Contact des Goldes mit verschiedenen Metallen erzeugten Effecte zu bestimmen, da diese Verhältnisse merklich mit der Dicke der Firnifsschichten auf den Platten variiren, wovon ich mich durch Vergleichung der mit verschiedenen Apparaten erhaltenen Resultate überzeugt habe.

Digitized by Google

XXVI. *Ueber die Entwicklung der statischen Elektricität durch den Contact gut leitender Körper; von Hrn. Péclet.*

(*Compt. rend. T. VII p.* 930. Auszug aus der vollständigen Abhandlung.)

Die Instrumente, deren ich mich bediente, bestehen aus mehren einfachen Condensatoren und einem Condensator mit drei Platten. In meiner Abhandlung habe ich bis auf's Kleinste die erforderlichen Vorsichtsmafsregeln zum Gebrauch dieser Instrumente angegeben, und auch gezeigt, dafs die Divergenzen der Goldblätter bis zu 25° den Spannungen proportional sind. Hier will ich nur die hauptsächlichsten der von mir festgestellten Thatsachen aufführen.

1) Die Divergenz, welche zwischen den Goldblättchen eines Condensators erzeugt wird, wenn man eine der Platten mit einem Metall und die untere Platte mit dem Finger berührt, ist unabhängig von der Gestalt der Masse, Gröfse der Oberfläche und Anzahl der Berührungspunkte; auch Druck und Reibung sind ohne Einfluſs. Ist das Metall isolirt, so erhält man keine Wirkung; wenn aber die Metallmasse sehr grofs ist, und man sie successiv mit einer der Platten in Berührung bringt, nachdem sie mit dem Boden in Gemeinschaft gesetzt worden, so ladet sich der Condensator desto stärker, als der isolirte Körper eine gröfsere Ausdehnung besitzt und die Anzahl der Berührungen beträchtlicher ist; allein bis zu einer gewissen Gränze, nämlich der Spannung, die beim Anfasssen des Metalls mit der Hand erzeugt würde, scheinen dieselben Massen sich gleich zu verhalten, wie auch ihre Oberflächen sind.

2) Setzt man die beiden Platten durch einen con-

Digitized by Google

tinuirlichen isolirten Metallbogen in Gemeinschaft, so erhält man nichts. Ist der Bogen durch eine Flüssigkeit oder feuchten Leiter unterbrochen, so ist der Effect gleich dem Unterschiede der Effecte, die man erhält, wenn man eine der Platten successiv mit den beiden, die feuchte Schicht berührenden Metallen berührt.

3) Wenn die beiden Metallplatten an den Enden ohne Löthung mit einander in Berührung stehen und man die den Berührungspunkten benachbarten Enden zwischen die Finger nimmt, so ist der Effect gleich dem Mittel derjenigen, die man einzeln von jedem Metall erhält. Sind die Metalle zusammengelöthet, so ist der Effect das Mittel derjenigen, die beide Metalle und die Löthstelle gegeben haben würden.

4) Bei Anwendung einer und derselben Metallplatte, ist der Effect verschieden nach der Flüssigkeit, mit der man die Finger benetzt hat. Bei allen Metallen, ausgenommen Silber, Gold und Platin, ist, wenn sie die obere Platte berühren, die Elektricität der Goldblättchen positiv, mit was für einer Flüssigkeit man auch die Finger benetzt haben mag. Beim Silber, Gold und Platin ist die Divergenz negativ, mit den Säuren positiv, mit den Alkalien. Bei den ersteren Metallen ist die Divergenz gröfser mit den Alkalien als mit den Säuren; beim Zink bewirkt Olivenöl eine gröfsere Wirkung als verdünnte Schwefelsäure. Bei Anwendung ein und desselben Metalles, und ein und derselben Flüssigkeit ist der Effect so gut wie unabhängig von dem Concentrationsgrade und der Temperatur der Flüssigkeit, folglich auch von der Stärke der chemischen Action, wenn diese existirt.

Bei allen diesen Versuchen standen die Metalle zugleich unter sich und mit den Flüssigkeiten in Berührung. Um den Einfluſs dieser Umstände gesondert zu studiren, nahm ich Metallscheiben, deren Oberflächen entweder nackt oder gefirnifst waren, und setzte sie mittelst ihrer isolirenden Handhaben, erstlich mit den nackten Ober-

Digitized

flächen, darauf mit den Platten des Condensators in Contact. Wenn die Oberflächen gefirnifst waren, stellte man die Gemeinschaft durch einen metallenen oder einen feuchten Bogen her. Folgendes waren die Resultate dieser Versuche:

5) Das Zink nimmt in Berührung mit allen Metallen positive Elektricität an. Das ist das von Volta erhaltene Resultat. Druck und Reibung sind ohne Einflufs, wenn die Trennung der Scheiben normal geschieht. Trennt man sie gleitend, so erhält man niemals einen Effect. Dasselbe gilt, wenn die Scheiben vollkommen eben sind. Diese Erscheinungen sind nur durch die Annahme erklärbar, dafs die Scheiben, bei ihrem Contact, sich gegen die Luft wie Condensatoren verhalten. Sind die Scheiben gefirnifst und durch einen Metallbogen in Gemeinschaft mit einander gesetzt worden, so erhält man denselben Effect, was für und wie viel Metalle auch den Verbindungsbogen bilden mögen. Das ist eins der Volta'schen Gesetze.

6) Wendet man gefirnifste Scheiben an, und, zur Verbindung, statt des metallenen Bogens einen feuchten, so ist die Spannung bedeutend stärker, und von anderer Art. Das Zink wird negativ gegen alle Metalle.

7) Wenn zwei Metallscheiben durch einen Bogen aus mehren flüssigen Leitern in Verbindung gesetzt sind, hängt die Wirkung nur von denjenigen Flüssigkeiten ab, welche die Scheiben berühren. Sie ist unabhängig von der Anzahl und Natur der dazwischen liegenden Flüssigkeiten.

8) Der Zeichenwechsel der Elektricität des Zinks, wenn es mit einem Metall und einer Flüssigkeit in Berührung steht, gestattet nicht, der feuchten Luft die Elektricität zuzuschreiben, welche das Zink, in Berührung mit dem Kupfer, annimmt. Es scheint mir auch unmöglich, sich der Annahme zu enthalten, dafs in diesem Fall der beobachtete Effect aus dem Contact selbst entspringe.

Digitized by Google

9) Die unter No. 7 beschriebenen Resultate scheinen mir nur durch die Annahme erklärlich zu seyn, dafs die Flüssigkeiten durch ihren Contact keine Elektricität erzeugen. Erwägt man aber, dafs für einen flüssigen Bogen dasselbe Gesetz besteht, welches Volta für einen Metallbogen gefunden hat, und dafs durch den Contact der Metalle Elektricität erregt wird, so scheint die entgegengesetzte Hypothese wahrscheinlicher.

10) Was für einen Ursprung die durch den Contact der Metalle und Flüssigkeiten erregte Elektricität auch haben mag, so mufs doch, da diese Elektricität eine gröfsere Spannung hat, als die aus dem Contact der Metalle entspringende, das wirksame Element der Säule als bestehend aus zwei verschiedenen Metallplatten, getrennt durch eine Flüssigkeit, angesehen werden, und der Contact der Metalle blofs als Hersteller der Verbindung zwischen den Elementen. Alsdann sind die Endplatten der Säule, wie man sie gewöhnlich aufbaut, ohne Einflufs, wie es auch die Erfahrung lehrt. Man kann sie fortnehmen, und dann wird das Zinkende der negative Pol. Was den Anwuchs der Spannung betrifft, so mufs man nothwendig eine Kraft annehmen, die sich der Vereinigung der beiden durch den Contact der Körper entwikkelten Elektricitäten widersetzt, und zwischen ihnen, was für eine Spannung auch die eine derselben haben mag, einen beständigen Spannungsunterschied unterhält.

XXVII. *Notizen.*

1) *Optische Eigenschaften des Wasserdampfs.* — In einem Schreiben an Hrn. Arago meldet Hr. Prof. Forbes, er habe durch eine zahlreiche Reihe von Versuchen gefunden, dafs der Wasserdampf vor dem Beginn einer jeden Verdichtung vollkommen durchsichtig sey,

Digitized

und den durch ihn gehenden Strahlen durchaus keine Färbung ertheile, dafs er im Augenblick, wo die Verdichtung auf einen gewissen Punkt gelangt ist, nur, wie ein berauchtes Glas, für die rothen Strahlen durchsichtig sey, endlich dafs er in einem dritten Zustand, bei grofsen Dicken, undurchsichtig sey, und bei geringeren Dicken weifses Licht ohne Färbung durchlasse. Wasserdampf, in eine Glaskugel eingeschlossen, nimmt durch blofse Temperatur-Aenderungen die drei erwähnten Zustände an.

Da diese Erscheinungen nicht unumgänglich einen Dampf von hoher Spannung erfordern, so schliefst Hr. Forbes, das lebhafte Roth bei der untergehenden Sonne könne davon abhängen, dafs das Licht dieses Gestirns durch Wolken gehe, die sich gerade in den Zuständen von Fällung befinden, welche bei den Versuchen im Zimmer das Roth ergaben. Man begreift sonach, sagt der Briefsteller, wie die Abendröthe für ein meteorologisches Vorzeichen angesehen worden ist.

Hr. Forbes hat sich überzeugt, dafs die eigenthümliche Wirkung des Wasserdampfs, mit der er sich beschäftigte, nicht von Bildung neuer dunklen Linien im Sonnenspectrum begleitet wird, wie es im Gegentheil, nach einer Beobachtung von Sir David Brewster, der Fall ist, wenn man Strahlen durch salpetrigsaures Gas gehen läfst. Bei dem Wasserdampf beginnt die Absorption in dem Violett und Indigo; später erreicht sie das Blau, bei noch gröfseren Dicken schwächt sie das Gelb bedeutend, und zuletzt bleibt nur ein sehr lebhaftes *Roth* und ein *unvollkommenes Grün* [1]).

2) *Regenmenge auf Guadeloupe.* — Nachstehende Messungen, von Hrn. Courlet de Vrégille der Pariser Academie übergeben, beweisen, dafs an zwei, wenig von einander entfernten Orten, die Regenmenge vom Einfachen aufs Doppelte schwanken kann. Basse-Terre, die eine Station, liegt am Meer, fast im Niveau desselben,

1) *Compt. rend. T. VIII p.* 175.

Digitized by Google

umgeben von einer wenig erhobenen Gegend. *Matouba*, die andere Station, liegt dagegen im Innern der Insel, am Fuſse von Bergen mit Urwaldungen. Es soll der regenreichste Ort auf ganz Guadeloupe seyn.

		Basse-Terre.		Matouba.	
1827.	August	0,180	Met.	0,541	Met.
	September	0,370	-	0,451	-
	October	0,190	-	0,575	-
	November	0,150	-	0,543	-
	December	0,220	-	0,460	-
1828.	Januar	0,478	-	1,004	-
	Februar	0,245	-	0,710	-
	März	0,054	-	0,259	-
	April	0,117	-	0,334	-
	Mai	0,290	-	0,841	-
	Juni	0,423	-	0,613	-
	Juli	0,514	-	1,094	-
		3,231	Met.	7,425	Met.

Bei Matouba begannen die Beobachtungen erst mit 9. Aug. 1827, schlossen dafür auch mit dem 9. August 1828. (*Compt. rend. T. VII p.* 743.) — Eine jährliche Regenmenge von 7,425 Meter =22,85 Par. Fuſs, wie sie, den obigen Angaben nach, zu Matouba stattfindet, ist wohl die gröſste, die bis jetzt gemessen wurde. Sie übertrifft die an der Küste von Malabar (=9,66 Par. Fuſs) fast um das Drittehalbfache, und die in England um etwa das Zehnfache. *P.*

3) *Abendrothstrahlen.* — In einer, kürzlich der Pariser Academie übersandten, langen Abhandlung über verschiedene atmosphärische Phänomene handelt Hr. Necker de Saussure besonders von den divergirenden dunkelblauen Strahlen, welche sich aus der Abendröthe (*zone colorée crépusculaire*) erheben. Er, wie schon Howard vor ihm, hält diese dunklen Zonen für Schatten von einzelnen, unter dem Horizonte befindlichen Wolken, meint

Digitized by Google

auch, dafs in Gebirgsgegenden die Schatten entfernter Berge dabei eine Rolle spielen könnten.

Hr. Arago glaubte für einen Augenblick, dafs man durch die dunklen Abendrothstrahlen vielleicht hinter die noch unbekannten Mittel kommen könnte, welche Hr. Bottineau von Isle de France in der Mitte des vorigen Jahrhunderts anwandte, um das Daseyn von noch unter dem Horizont befindlichen Schiffen anzukündigen, — was einen neuen Zweig der Schifffahrtskunst, unter dem Namen *Nauskopie*, bilden würde. Allein beim Nachschlagen einiger jetzt sehr seltenen Werke aus damaliger Zeit fand er, dafs Bottineau behauptet hatte, er sähe zu allen Stunden des Tages am Horizonte Vorzeichen von der Ankunft von Schiffen. (*Compt. rend. T. VIII p.* 32.)

4) *December - Sternschnuppen.* Aufmerksam gemacht durch den von Brandes beschriebenen Sternschnuppenfall vom 6. Dec. 1798, hat Hr. E. C. Herrick zu New-Haven (Connecticut) in der Nacht vom 7. bis 8. December 1838 den Himmel beobachtet und eine ungewöhnliche Zahl von Sternschnuppen (ein Schauer, *shower*) fallen gesehen. *Zwei* Beobachter zählten von 8 bis 9 Uhr 93 und von 9 bis 10 Uhr 71 dieser Meteore. Die Mittelzahl von Sternschnuppen, welche *vier* Beobachter, von denen jeder ein Viertel des Himmels sorgfältig in Obacht nimmt, in gewöhnlichen Zeiten sehen, setzt er auf dreifsig in der Stunde. — Von den Sternschnuppen am 7. December 1838 schienen wenigstens drei Viertel von einem Punkte nahe beim Stuhl der Cassiopeja auszugehen. — Dieser Punkt lag sehr entfernt von dem, welchem die Erde damals entgegenging! (*Comp. rend. T. VIII p.* 86.) Am 6. Dec. 1838 von 8^h 55′ bis 9^h 15′ Ab. sah Hr. Flaugergues zu Toulon 42 Sternschnuppen, alle nahe vom Zenith ausgehend, und 31 davon parallel laufend, zwischen der Milchstrafse und dem grofsen Quadrat des Pegasus (*ibid, p.* 255).

Digitized by Google

1839. ANNALEN No. 3.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXXVI.

I. *Ueber die Verbindungen des Ammoniaks mit der Kohlensäure; von Heinrich Rose.*

Die nähere Untersuchung der Verbindungen des Ammoniaks mit der Kohlensäure schien mir in mehrerer Hinsicht wichtig. Da die entfernteren Bestandtheile dieser Verbindungen ganz dieselben wie die der animalischen Substanzen sind, so liegt die Vermuthung nicht fern, dafs sie sich leicht in anderen Verhältnissen verbinden, und neue oder schon bekannte Zusammensetzungen bilden können. Auch schien es mir interessant, die Eigenschaften des wasserfreien kohlensauren Ammoniaks kennen zu lernen, um dieselben mit denen anderer wasserfreier Ammoniaksalze vergleichen zu können.

Die Untersuchung dieser Verbindungen hat mir indessen nicht die Resultate gegeben, die ich davon erwartete. Kohlensäure und Ammoniak scheinen zu den letzten Verbindungen zu gehören, in welche sich Substanzen verwandeln, welche Sauerstoff, Wasserstoff, Kohle und Stickstoff enthalten; und wenn daher Körper von dieser Zusammensetzung fast alle bei ihrer Zersetzung vermittelst höherer Temperatur kohlensaures Ammoniak erzeugen, so sind in dem erzeugten kohlensauren Ammoniak die Atome der Element auf eine solche Weise verbunden, dafs sie Verbindungen bilden, die minder zersetzbar, und gleichsam minder beweglich sind, als es sonst Verbindungen zu seyn pflegen, die aus jenen einfachen Stoffen bestehen [1]). Eben so wenig fand ich, dafs das

1) Etwas entfernt Aehnliches findet beim Traubenzucker statt. Eine grofse Menge von organischen Substanzen kann durch Einwirkung sehr verdünnter Säuren in Traubenzucker verwandelt werden, weil

Digitized

wasserfreie kohlensaure Ammoniak ähnliche hervorstechende Eigenschaften besitzt, die z. B. das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak im Vergleich mit dem wasserhaltigen so sehr auszeichnen.

Ich fand indessen bei der Untersuchung der Verbindungen des Ammoniaks mit der Kohlensäure eine Thatsache, die mir der Beachtung werth erscheint. Obgleich nämlich diese Verbindungen weit weniger zersetzbar sind, als andere Körper, welche aus denselben Elementen bestehen, so haben doch Kohlensäure und Ammoniak wenig Verwandtschaft zu einander, und dieſs ist der Grund, daſs beide sich in den mannigfaltigsten Verhältnissen verbinden können. Die Zahl dieser Verbindungen ist in der That auffallend. Ich habe mehrere derselben dargestellt, deren Existenz man früher nicht kannte. Es wäre mir indessen leicht gewesen, die Zahl derselben durch fernere Untersuchungen sehr zu vermehren; ich habe mich aber damit begnügt, die Möglichkeit dieser groſsen Zahl von Verbindungen gezeigt zu haben, da die Darstellung und Untersuchung derselben mit einer Mühe verknüpft ist, die des Gegenstandes mir nicht werth zu seyn schien.

Es ist indessen fast weniger die schwache Verwandtschaft, welche die Kohlensäure zum Ammoniak hat, der Grund der groſsen Zahl der Verbindungen, sondern besonders der Umstand, daſs die verschiedenen Verbindungen eine groſse Neigung haben, Doppelsalze unter einander zu bilden. Ich habe mich bemüht, viele Salze, welche die Kohlensäure mit dem Ammoniak bildet, als Doppelsalze, nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt, zu betrachten, wodurch die Zahl der einfachen Verbindungen beschränkt wird.

Bisher kannte man nur folgende Verbindungen des Ammoniaks mit der Kohlensäure im festen Zustande:

dieser, wenigstens gegen verdünnte Säuren, sich weniger zersetzbar zeigt, als jene.

Digitized by Google

1) das wasserfreie neutrale kohlensaure Ammoniak, $\dot{N}H^3 + \ddot{C}$, 2) das anderthalbfach kohlensaure Ammoniak, $2\dot{N}H^3 + 3\ddot{C} + 2\dot{H}$, oder vielmehr das anderthalbfach kohlensaure Ammoniumoxyd, $2\dot{N}\dot{H}^4 + 3\ddot{C}$, und 3) das zweifach kohlensaure Ammoniak, $\dot{N}H^3 + 2\ddot{C} + 2\dot{H}$, oder $\dot{N}\dot{H}^4 + 2\ddot{C} + \dot{H}$.

Was die Analyse der Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak betrifft, so wurde von den Bestandtheilen derselben das Ammoniak und die Kohlensäure unmittelbar, und der Wassergehalt durch den Verlust bestimmt.

Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes konnte am genausten geschehen. Das kohlensaure Ammoniaksalz wurde in einer Flasche, die verschlossen werden konnte, mit einem Gemisch von gleichen Theilen Chlorwasserstoffsäure und Alkohol übergossen, und nach vollständiger Entwicklung aller Kohlensäure die Auflösung mit sehr starkem Alkohol (von 90 bis 95 Proc.) verdünnt. Es wurde darauf ein Ueberschufs einer Platinchloridauflösung, und darauf ungefähr der vierte Theil vom Volum des Alkohols an Aether hinzugefügt. Das Ammoniumplatinchlorid ist in einer Mengung von starkem Alkohol und Aether ganz unlöslich, und kann vollständig erhalten werden. Ich liefs dasselbe in der verstopften Flasche sich während 12 Stunden vollständig absetzen, und wusch es mit einem Gemisch von Alkohol und Aether aus. Nach dem Trocknen wurde es stark geglüht. Das Glühen mufs in einem Platintiegel mit Vorsicht geschehen. Man legt das Salz mit dem Filtrum, und ohne es, wie es gewöhnlich bei Niederschlägen, die geglüht werden sollen, geschieht, aus dem Filtrum herauszuschütten, in den Tiegel, bedeckt denselben vollständig mit dem Deckel, und setzt es lange Zeit einer mäfsigen Wärme aus, die man nach und nach bis zum Glühen des Tiegels verstärkt. Man fährt damit so lange fort, bis aller

Digitized by Google

Salmiak verdampft ist. Man läfst darauf den Tiegel erkalten, öffnet den Deckel, und verbrennt nun auf die gewöhnliche Weise die Kohle des Filtrums vollständig zu Asche. Wendet man diese Vorsicht nicht an, und erhitzt das Salz im Anfange zu stark, so kann mit dem Dampfe des Salmiaks mechanisch unzersetztes Salz und metallisches Platin fortgerissen werden. Aus dem Gewichte des metallischen Platins wird der Gehalt an Ammoniak im Salze berechnet. — Die Bestimmung des Ammoniaks kann auf diese Weise mit grofser Genauigkeit geschehen, genauer als die der Kohlensäure.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschah nach zwei Methoden. Die genaueste Methode ist die, sie in kohlensaure Baryterde zu verwandeln, und aus dem Gewichte derselben das der Kohlensäure zu bestimmen. In einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden konnte, wurde das kohlensaure Ammoniaksalz in kaltem Wasser aufgelöst, sodann Chlorbaryumauflösung und, wenn die zu untersuchende Verbindung nicht aus neutralem kohlensauren Ammoniak bestand, reine Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt, worauf das Glas verschlossen und wenigstens 12 Stunden oder länger hindurch stehen gelassen wurde. Man mufs nicht zu wenig Wasser zur Auflösung anwenden, besonders aber die Ammoniakflüssigkeit durch Chlorbaryumauflösung prüfen, ob sie frei von Kohlensäure sey. Ich habe gewöhnlich das Ammoniak unmittelbar vor dem Versuch über gebrannte Kalkerde destillirt. Die geklärte Flüssigkeit wurde darauf durch ein Filtrum gegossen, wobei der Luftzutritt so viel wie möglich vermieden wurde, die kohlensaure Baryterde mit kochendem Wasser übergossen, und dann beim Ausschlufs der Luft filtrirt, und hinter einander sehr oft und lange mit kochendem Wasser ausgewaschen. Man kann es nicht dahin bringen, sie vollständig auszusüfsen, so dafs das Waschwasser nicht mehr durch Schwefelsäure getrübt wird, da sie nicht ganz unlöslich im Wasser ist. Nur längere Erfahrung kann

Digitized by Google

bestimmen, wann mit dem Aussüfsen aufgehört werden mufs. — Man mufs die kohlensaure Baryterde nicht wenige Stunden nach der Fällung filtriren, weil sie sich dann noch nicht vollständig abgesetzt hat. Filtrirt man sie früher, so setzt sich aus der klaren filtrirten Flüssigkeit, auch ohne dafs Luftzutritt stattgefunden hat, noch kohlensaure Baryterde ab.

Nach dem Trocknen wird die kohlensaure Baryterde geglüht. Man hat nicht zu befürchten, dafs durch's Verbrennen des Filtrums etwas von der kohlensauren Baryterde die Kohlensäure verliert; auch kann man zum Glühen derselben die stärkste Hitze anwenden, die eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zu geben vermag, ohne einen Verlust an Kohlensäure zu befürchten.

Zur Fällung der Kohlensäure kann man nicht mit gleichem Vortheil statt der Chlorbaryumauflösung eine Auflösung von Chlorcalcium anwenden. Die kohlensaure Kalkerde bildet zwar einen nicht so voluminösen Niederschlag, wie die kohlensaure Baryterde, aber ein Theil des Niederschlags setzt sich so fest an die Wände der Flasche an, dafs er durch mechanische Mittel nicht vollständig davon wegzubringen ist. Das Glühen der kohlensauren Kalkerde hat auch bekanntlich seine Unannehmlichkeiten, da sie beim Glühen einen Theil der Kohlensäure verliert.

Bei der Bestimmung der Kohlensäure in den neutralen Verbindungen wurde dieselbe durch Chlorbaryumauflösung ohne Zusatz von Ammoniak gefällt. Auch in diesem Falle mufs das Ganze nach der Fällung längere Zeit stehen, ehe man die kohlensaure Baryterde abfiltrirt. Ist die Auflösung des neutralen kohlensauren Ammoniaks sehr verdünnt, so erfolgt zuerst durch Chlorbaryumauflösung gar keine Fällung, was charakteristisch für das neutrale Salz ist. — Die von der kohlensauren Baryterde getrennte Flüssigkeit wurde darauf mit Ammoniak versetzt, um zu sehen, ob dadurch noch ein geringer Nie-

Digitized by Google

derschlag entstand, was in der Regel der Fall war, und davon herrührte, dafs es nicht gut möglich ist, das kohlensaure Ammoniak ganz vollkommen neutral zu erhalten. Diese Fällung, obgleich gegen den Zutritt der Luft geschützt filtrirt, war indessen immer etwas bedeutender, als sie hätte seyn müssen, und der Kohlensäuregehalt im Salze wurde dadurch wohl etwas gröfser, als er in der That war.

Die zweite Methode, um die Kohlensäure zu bestimmen, war die, dafs sie als Kohlensäuregas gemessen wurde. Eine gewogene Menge des Salzes wurde in einem graduirten Cylinder über Quecksilber vermittelst Chlorwasserstoffsäure zersetzt, in welcher kurz vor dem Versuche etwas kohlensaures Ammoniak aufgelöst worden war, um sie mit Kohlensäure zu sättigen. Konnte das Salz nur pulverförmig angewandt werden, so wurde es in Fliefspapier eingewickelt. Diese Methode indessen gab, wenn auch alle Umstände aufs genauste berücksichtigt wurden, nicht so genaue Resultate, wie die vermittelst kohlensaurer Baryterde. Ich erhielt in der Regel dadurch etwas weniger Kohlensäure, als ich erhalten sollte. Da sie indessen weit schneller und leichter auszuführen ist, wurde sie vorzüglich dazu benutzt, um bei einem erhaltenen Salze zu sehen, zu welcher von den bekannten Verbindungen des Ammoniaks mit der Kohlensäure es gehören könnte.

I. Das neutrale wasserfreie kohlensaure Ammoniak.

Es ist bekannt, dafs das neutrale kohlensaure Ammoniak durch Mengung von trocknem Ammoniakgas und Kohlensäuregas erhalten wird, und dafs beide Gasarten sich langsam, und, welche von beiden auch im Uebermaafs vorhanden seyn mag, nur, wie Gay-Lussac [1]) zuerst gefunden hat, in dem Verhältnifs von einem Volum des Kohlensäuregases zu zwei des Ammoniakgases

1) *Mémoires de la société d'Arcueil T. II S.* 211.

Digitized by Google

verbinden. Die Eigenschaften des auf diese Weise erhaltenen wasserfreien kohlensauren Ammoniaks sind indessen fast ganz unbekannt.

John Davy [1]), der sich zuletzt mit den Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak beschäftigt hat, bestätigte die alten Versuche von Gay-Lussac, ohne indessen die Verbindung genauer zu untersuchen. Er führt nur an, dafs dieselbe alkalische Eigenschaften besäfse, durch eine neutrale Auflösung von Chlorcalcium ohne Aufbrausen zersetzt würde, und damit eine neutrale Flüssigkeit hervorbrächte.

Ich habe die Versuche von Gay-Lussac nur in der Absicht wiederholt, um zu sehen, ob beim Ueberschufs von Ammoniakgas die beiden Gasarten sich in dem oben angeführten Verhältnisse verbänden. Ich brachte das Kohlensäuregas in einen Ueberschufs von Ammoniakgas, und erhielt folgende Resultate:

1) 29,7 Vol. Kohlensäuregas verbanden sich mit 61 Vol. Ammoniakgas
2) 24,9 - - - - - 49,75 - -
3) 20,1 - - - - - 38,15 - -

Die geringen Differenzen erklären sich leicht aus dem, was ich über das Vermischen zweier Gasarten, die sich mit einander zu einem festen Körper verbinden, bei einer anderen Gelegenheit angeführt habe [2]). Das Volum des absorbirten Kohlensäuregases beim ersten Versuch ist scheinbar deshalb geringer, als es seyn sollte, weil das Kohlensäuregas zu einem sehr grofsen Ueberschufs von Ammoniakgas gebracht wurde; beim zweiten, und besonders beim dritten Versuche war diefs weniger und nicht der Fall.

Da die Verbindung des Ammoniaks mit dem Kohlensäuregas nur langsam sich bildet, so bemerkt man an einem mit Ammoniak benetzten Glasstabe keine Nebel,

1) *Edinburgh new Philosophical Journal Vol. XVI S.* 245.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXII S. 417.

Digitized by Google

wenn derselbe über der Oberfläche einer Auflösung eines kohlensauren Alkalis gehalten wird, aus welcher man vermittelst Schwefelsäure die Kohlensäure entbindet, wie dieſs bekanntlich sonst immer der Fall ist, wenn flüchtige Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure, schweflichte Säure, Salpetersäure, Essigsäure u. s. w. aus einer Flüssigkeit durch Schwefelsäure entwickelt werden.

Um die Verbindung in gröſseren Mengen zu erhalten, wurden bedeutende Mengen der trocknen Gase in groſsen Flaschen, die mit trockner Luft gefüllt worden waren, in Berührung gebracht. Die Verbindung setzt sich so fest an die Wände der Flaschen, besonders wenn dieselben von Aufsen künstlich erkältet werden, dafs es oft auf keine andere Weise möglich ist, sie zu erhalten, als die Flaschen zu zerschlagen. Nur wenn keine äufsere Erkältung bei den Flaschen angebracht wird, kann man einen Theil der Verbindung im pulverförmigen Zustand erhalten.

Ich liefs daher später, um gröfsere Mengen des neutralen Salzes zu erhalten, die beiden getrockneten Gasarten durch mehrere Glasröhren strömen, die äufserlich erkältet wurden. Diese Röhren wurden darauf zerschnitten, und das in ihnen sich angesetzte Salz schnell herausgenommen. Bei der Bereitung des Salzes auf diese Weise konnte man bemerken, dafs bei der Verbindung der beiden Gasarten eine recht deutliche Temperaturerhöhung stattfindet.

Ist bei der Bereitung der Verbindung nicht mit der äufsersten Sorgfalt jede Spur von Feuchtigkeit vermieden worden, was bei groſsen Quantitäten oft sehr schwer zu bewirken ist, so erhält sie kleine Einmengungen von wasserhaltigen Verbindungen des Ammoniaks mit Kohlensäure.

1,3425 Grm. der Verbindung, in Wasser aufgelöst, gaben mit einer Auflösung von Chlorbaryum 3,321 Grm. kohlensaurer Baryterde. Die davon abfiltrirte Flüssig-

Digitized by Google

keit gab, mit Ammoniak versetzt, noch einen höchst geringen Niederschlag, der nicht bestimmt wurde. — 1,444 Grm. der Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, Alkohol, Platinchlorid und Aether, auf die oben angeführte Weise behandelt, gaben 3,461 Grm. geglühten metallischen Platins.

Die erhaltene kohlensaure Baryterde entspricht 55,45 Proc. Kohlensäure in der Verbindung, und die Menge des erhaltenen Platins 41,69 Proc. Ammoniak. Erwägt man, dafs in der Verbindung noch eine sehr kleine Menge wasserhaltigen zweifach kohlensauren Ammoniaks enthalten gewesen ist, wie sich diefs daraus ergiebt, dafs in der durch Chlorbaryum gefällten und filtrirten Auflösung ein, wiewohl unbedeutender, Niederschlag erzeugt wurde, so stimmt die gefundene Zusammensetzung mit der durch die Formel $\dot{N}H^3 + \ddot{C}$ berechneten überein, nach welcher im Salze 56,31 Proc. Kohlensäure mit 43,69 Proc. Ammoniak verbunden sind.

Es ergiebt sich aus dieser Untersuchung, dafs in der Auflösung des wasserfreien kohlensauren Ammoniaks die Bestandtheile desselben durch dieselben Reagentien quantitativ abgeschieden werden können, wie diefs bei den Auflösungen der anderen wasserhaltigen Verbindungen des Ammoniaks mit der Kohlensäure der Fall ist. Es verhält sich also das wasserfreie kohlensaure Ammoniak in dieser Hinsicht anders, als das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak, dessen Bestandtheile nicht durch dieselben Reagentien, wie die des entsprechenden wasserhaltigen Salzes, abgeschieden werden können.

Auch gegen alle andere Reagentien unterscheidet sich in seiner Auflösung das wasserfreie kohlensaure Ammoniak nicht von den anderen kohlensauren Ammoniaksalzen, nur dafs, wie diefs aus seiner Zusammensetzung hervorgeht, durch Auflösungen von Chlorbaryum und von Chlorcalcium der Kohlensäuregehalt des wasserfreien neutralen Salzes vollständig gefällt wird, während diefs bei

Digitized by Google

der Auflösung der anderen bekannten Verbindungen der Kohlensäure und den Ammoniaks bekanntlich erst bei einem Zusatze von Ammoniak der Fall ist.

Das wasserfreie neutrale kohlensaure Ammoniak ist sehr leicht im Wasser auflöslich. Im festen Zustande riecht es wie freies Ammoniak. Es ist dieß allen Verbindungen der Kohlensäure mit den Ammoniak eigenthümlich; je mehr sie indessen Kohlensäure enthalten, um so schwächer ist der ammoniakalische Geruch derselben. Er zeigt sich bei frisch bereiteten Verbindungen mit Ueberschuß an Kohlensäure im Anfange gar nicht, sondern erst nach einiger Zeit, wenn sie in einen Gefäße durch den Zutritt der Luft gasförmig Kohlensäure worden sind. Bei den Verbindungen mit mehr Kohlensäure, als das neutrale Salz enthält, kann man dieser Eigenschaft dem Umstande zuschreiben, daß sie sich nicht unzersetzt verflüchtigen; beim wasserfreien neutralen Salze hingegen ist dieß nicht der Fall, denn dieß kann sublimirt werden, ohne daß es seine Zusammensetzung ändert.

Das neutrale kohlensaure Ammoniak ist sehr flüchtig, und wohl die flüchtigste der Verbindungen der Kohlensäure mit den Ammoniaks. Wird es dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so verliegt es gänzlich nach kurzer Zeit. Wird es sublimirt, so verbreitet sich bei der Sublimation ein sehr starker ammoniakalischer Geruch, der aber nur durch Verflüchtigung des unzersetzten Salzes herrührt. — 0,569 Grm. des sublimirten Salzes mit Platinchlorid behandelt, gaben nach dem Glühen des erhaltenen Platinsalzes 1,4656 Grm. metallischen Platins. 0,930 Grm. einer anderen Menge des sublimirten Salzes gaben verfahren einer Auflösung von Chlorbaryum 2,267 Grm. kohlensauren Baryterde. In der sublimirten Flüssigkeit brachte Ammoniak noch einen geringen Niederschlag von 0,016 Grm. kohlensaurer Baryterde, 1,11 Proc. Kohlensäure entsprechend, hervor. — Die Menge des Platins

Digitized by Google

entspricht 44,79 Proc. Ammoniak, und die der kohlensauren Baryterde 54,64, oder vielmehr 55,75 Proc. Kohlensäure, woraus sich offenbar ergiebt, dafs das Salz bei der Sublimation keine Veränderung erlitten hat.

Da das Salz bei der Sublimation keine Veränderung in seiner Zusammensetzung erleidet, und bei keiner sehr hohen Temperatur sich verflüchtigt, so konnte sehr gut das specifische Gewicht des Dampfes derselben bestimmt werden. Es geschah dieſs nach der bekannten Methode von Dumas [1]). Zwei Versuche gaben folgende Resultate:

	Gewicht der mit atmosphärischer Luft gefüllten Glaskugel.	Gewicht der mit Dampf gefüllten Glaskugel.	Temperatur beim Zuschmelzen.	Temperatur d. Luft.	Corrigirter Barometerstand.	Volumen der Glaskugel.	Rückständige atmosphärische Luft.	Berechnetes specifische Gewicht.
	Grammen.	Grammen.			Millimeter.	Cub.-Centim.	Cub.-Centim.	
I.	62,408	62,099	176°,25 C.	15° C.	759,8	602,75	0,75	0,9048
II.	61,6765	61,383	140	8 ,75	753,1	597	6,5	0,8936

Aber 1 Vol. Kohlensäure = 1,52400
2 Vol. Ammoniak = 1,18240
2,70640.

Das berechnete specifische Gewicht von einem Volum des Dampfes des neutralen kohlensauren Ammoniaks ist daher 0,90213, was sehr gut besonders mit dem Resultate des ersten Versuchs, der mit grofser Genauigkeit ausgeführt wurde, ziemlich gut auch mit dem des zweiten übereinstimmt.

1) Die Berechnung geschah nach der Formel von Poggendorff (dessen Annalen Bd. XXXXI S. 449), mit Berücksichtigung des Umstandes, dafs, da der Dampf des kohlensauren Ammoniaks leichter als atmosphärische Luft ist, das *P* der Formel, mithin das ganze letzte Glied derselben (S. 453), negativ genommen wurde.

Digitized by Google

In dem Dampfe des kohlensauren Ammoniaks sind daher die gasförmigen Bestandtheile ohne Condensation verbunden.

Zu dem ersten Versuche wurde das Salz angewandt, wie es durch die oben angeführte Bereitung erhalten worden war. Zu dem zweiten Versuche hingegen wurde sublimirtes Salz genommen. Es geht auch hieraus hervor, was schon die Analyse des sublimirten Salzes ergab, dafs durch ein- und auch durch zweimalige Sublimation die Zusammensetzung des Salzes nicht verändert wird.

Diese Versuche stehen indessen im Widerspruche mit denen, welche Bineau [1]) erhielt, der die Bemerkung gemacht haben will, dafs das durch Erhitzung des Salzes erhaltene gasförmige Produkt seine gasförmige Beschaffenheit bei einer Temperatur behält, welche niedriger ist, als die, bei welcher es sich gebildet hat. Aber seine Angabe des specifischen Gewichts des Dampfes stimmt ganz mit den von mir erhaltenen Resultaten überein, obgleich Bineau dasselbe auf eine scheinbar sehr unsichere Weise bestimmte, indem er das Salz lange Zeit mit einem gemessenen Volum von atmosphärischer Luft in Berührung, und es in derselben verdampfen liefs; er behandelte darauf wenige Cub. Centimeter des Gemenges abwechselnd mit trockner Oxalsäure und mit Kali, und erhielt durch diese das Volum des Ammoniaks und der Kohlensäure [2]).

Obgleich die Auflösung des wasserfreien kohlensauren Ammoniaks sich gegen Reagentien nicht anders wie die der wasserhaltigen Verbindungen des Ammoniaks mit der Kohlensäure verhält, so zeigt die Verbindung in ihrem festen Zustande wegen des Mangels an Wasser gegen viele Substanzen sich von dem anderthalbfach kohlensauren Ammoniak verschieden.

1) *Annales de Chimie et de Physique, T. LXVII p.* 240.
2) *Ibid., T. LXVIII p.* 434.

Digitized by Google

Wird über das wasserfreie kohlensaure Ammoniak trocknes Chlorwasserstoffgas geleitet, so zeigt sich in der Kälte gar keine Einwirkung, wenn auch das Gas sehr lange mit der Verbindung in Berührung ist. Wird indessen, während des Darüberleitens, die Verbindung an einer Stelle nur auf einen Augenblick erhitzt, so wird sie an dieser Stelle zersetzt, und diese Erhitzung theilt sich nach und nach der ganzen Verbindung mit, und hört sie auf, so ist keine Kohlensäure mehr in der Verbindung enthalten, und sie ist, natürlich ohne Wasserentwicklung, in Chlorwasserstoff-Ammoniak verwandelt worden. — Das gewöhnliche anderthalbfach kohlensaure Ammoniak wird schon in der Kälte durch trocknes Chlorwasserstoffgas unter Erwärmung zersetzt. Es bildet sich Wasser bei der langsamen Entwicklung der Kohlensäure an der obern Wölbung der Glaskugel, in welcher die Verbindung sich befindet.

Durch trocknes Chlorgas wird das wasserfreie kohlensaure Ammoniak im Anfange nicht verändert; nur nach Einwirkung mehrerer Tage verwandelt es sich, ohne Bildung von Wasser, nach und nach in Chlorwasserstoff-Ammoniak, wobei natürlich Kohlensäure und Stickstoffgas entweichen mufs. Es findet keine Bildung von Chlorstickstoff statt. — Das gewöhnliche anderthalbfach kohlensaure Ammoniak verwandelt sich langsam, unter sichtlicher Absonderung von Wasser, in Chlorwasserstoff-Ammoniak. Wendet man das Salz in ganzen Stücken an, so werden dieselben sehr langsam zersetzt, und aus dem Apparate genommen, brausen sie bei der Behandlung mit Säuren. Auch hierbei konnte eine Erzeugung von Chlorstickstoff nicht bemerkt werden; doch wurde der Versuch nicht so lange fortgesetzt, bis das Salz vollständig zersetzt worden war. Die Aufsenseite der Stücke und das feine Pulver war indessen vollständig in Chlorwasserstoff-Ammoniak übergegangen, ohne dafs sich Chlorstickstoff gezeigt hätte.

Digitized by Google

Wird das wasserfreie kohlensaure Ammoniak mit trocknem Schwefelichtsäuregas behandelt, so wird es schon in der Kälte schwach gelblich. Erhitzt man es in der Atmosphäre von Schwefelichtsäuregas, so verwandelt es sich ganz in ein oraniengelbes Sublimat von wasserfreiem schwefelichtsauren Ammoniak. Die Auflösung desselben verhält sich gegen Säuren, gegen salpetersaure Silberoxydauflösung, gegen Quecksilberchloridauflösung u. s. w. vollkommen so wie die Auflösung des wasserfreien schwefelichtsauren Ammoniaks, das unmittelbar durch trocknes Ammoniakgas und trocknes Schwefelichtsäuregas dargestellt worden ist [1]). — Behandelt man das gewöhnliche Sesquicarbonat mit trocknem Schwefelichtsäuregas, so zeigt sich in der Kälte keine Veränderung. Erhitzt man indessen das Salz gelinde im Schwefelichtsäuregas, so entsteht bei der ersten Einwirkung der Hitze ein gelbes Sublimat von wasserfreiem schwefelichtsauren Ammoniak, aber bei fortwährender Hitze ein weifses Sublimat von gewöhnlichem wasserhaltigen schwefelichtsauren Ammoniak. Läfst man das Ganze erkalten, und erhitzt plötzlich wieder von Neuem, so entstehen dieselben Erscheinungen, welche man auf dieselbe Weise noch drei- bis viermal wiederholen kann. Endlich aber zeigt sich nur ein weifses Sublimat von wasserhaltigem schwefelichtsauren Ammoniak. Man kann sich dieses Zerfallen des Salzes in wasserfreies und wasserhaltiges schwefelichtsaures Ammoniak sehr leicht erklären, wenn man das Sesquicarbonat als zusammengesetzt aus wasserfreiem einfach kohlensauren und wasserhaltigem zweifach kohlensauren Ammoniak annimmt.

Wird das wasserfreie kohlensaure Ammoniak mit trocknem Schwefelwasserstoffgas behandelt, so geschieht in der Kälte keine Einwirkung. Bei Erwärmung bildet sich Schwefelwasserstoff-Ammoniak ohne Bildung von Wasser. — Das Sesquicarbonat wird in der Kälte eben-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIII S. 235.

Digitized by Google

falls nicht durch Schwefelwasserstoffgas verändert; auch beim Erhitzen verwandelt es sich sehr schwierig und nur zum Theil unter Erzeugung von Wasser in Schwefelwasserstoff-Ammoniak; der gröfste Theil des Salzes kann indessen im Schwefelwasserstoffgase sublimirt werden.

Ein wichtiger Unterschied zwischen dem wasserfreien neutralen und dem wasserhaltigen anderthalbfach kohlensauren Ammoniak zeigt sich in dem Verhalten beider zur wasserfreien Schwefelsäure. Wenn die Dämpfe dieser Säure auf gepulvertes Sesquicarbonat geleitet werden, so wird dasselbe, wenn es auch durch eine Frostmischung kalt erhalten wird, unter Brausen und Entwicklung von Kohlensäure zersetzt, und es bildet sich gewöhnliches wasserhaltiges schwefelsaures Ammoniak. Das neutrale wasserfreie kohlensaure Ammoniak hingegen verliert durch die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure die Kohlensäure ohne Brausen, und verwandelt sich in wasserfreies schwefelsaures Ammoniak.

Das neutrale kohlensaure Ammoniak kann sich aus dem gewöhnlichen Sesquicarbonat auf verschiedene Weise darstellen lassen, doch nicht im trocknen Zustande. Es läfst sich auf keine Weise aus einer Auflösung krystallisirt erhalten. Die Auflösungen aller Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak, welche mehr Kohlensäure enthalten, als das neutrale Salz, verlieren, wenn sie erhitzt werden, Kohlensäure, und verwandeln sich in die neutrale Verbindung, während die Auflösung derselben, bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft (im luftleeren Raume, sowohl über Schwefelsäure, als auch über Kalihydrat), Ammoniak verliert, und sich in saure kohlensaure Salze umändert.

Wird die Auflösung von anderthalb- oder zweifachkohlensaurem Ammoniak kurze Zeit hindurch gekocht, so hat sie die Eigenschaft erhalten, durch einen Ueberschufs einer Auflösung von Chlorbaryum oder von Chlorcalcium vollständig gefällt zu werden, so dafs reines Am-

Digitized by Google

moniak in der von der kohlensauren Erde abfiltrirten Flüssigkeit keinen Niederschlag, oder auch nur eine Trübung hervorbringt. In der Auflösung ist daher eine neutrale Verbindung von kohlensaurem Ammoniak. Setzt man das Kochen weiter fort, so verflüchtigt sich bekanntlich das Salz vollständig aus der Auflösung.

Hünefeldt [1]) hat gezeigt, dafs wenn man festes Sesquicarbonat mit Alkohol einer Destillation unterwirft, beim Kochen des Alkohols Kohlensäure als Gas entweicht, dann zuerst ein Theil des Alkohols überdestillirt, worauf ein Sublimat von einem festen Salze mit dem übrigen Alkohol sich verflüchtigt, das erst im Halse der Retorte sich ansetzt und endlich mit den Dämpfen des Alkohols in die Vorlage übergeht; dieses Salz ist neutrales kohlensaures Ammoniak. Ich habe diesen Versuch vielfach verändert wiederholt, und mich von der Richtigkeit der Thatsache überzeugt. Wird das sublimirte Salz in Wasser aufgelöst, so wird die Auflösung vollständig durch ein Uebermaafs einer Auflösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium gefällt, so dafs in der von der kohlensauren Erde abfiltrirten Auflösung keine Trübung durch einen Zusatz von Ammoniak entsteht.

Es ist indessen unmöglich, das mit Alkohol befeuchtete neutrale Salz zu trocknen, ohne dafs es sich nicht in seiner Zusammensetzung verändert und Ammoniak verliert. Als ich es so schnell wie möglich mit Fliefspapier trocknete, und sodann die Auflösung des getrockneten Salzes mit Chlorbaryumauflösung fällte, erhielt ich aus 1,042 Grm. des Salzes nur 1,714 Grm. kohlensaurer Baryterde, was nur 36,87 Proc. Kohlensäure im Salze entspricht. Wurde indessen die abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, und der Niederschlag, geschützt gegen den Zutritt der Luft, filtrirt, so erhielt ich noch 0,688 Grm. kohlensaurer Baryterde, entsprechend noch 14,80 Proc. Kohlensäure im Salze.

Ich

1) Journal für praktische Chemie Bd. VII S. 25.

Digitized by Google

Ich suchte darauf, das neutrale Salz auf die Weise zu trocknen, dafs ich es schnell in den luftleeren Raum über Schwefelsäure brachte. Das Salz trocknete zwar, war indessen nach dem Trocknen nicht mehr vollkommen neutral, denn die Auflösung desselben gab, nach Fällung vermittelst Chlorbaryumauflösung, einen Niederschlag mit Ammoniak. Es ist diefs übrigens noch die beste Methode, um das Salz zu trocknen, ohne dafs es sich sehr bedeutend in seiner Zusammensetzung ändert.

Als ich versuchte, das durch Alkohol feuchte Salz über einer beträchtlichen Menge von Kalihydrat im luftleeren Raume zu trocknen, blieb es feucht, obgleich es länger als eine Woche hindurch unter der Luftpumpe stand. Das Kalihydrat wurde zwar auf der Oberfläche kohlensauer, aber es entwickelte sich während des Pumpens eine grofse Menge von Ammoniak gasförmig.

Es wurde darauf das feuchte Salz in eine mit geschmolzenem Chlorcalcium angefüllte Schaale gelegt, und diese wiederum in eine gröfsere Schaale, in welcher sich Kalihydrat befand, gesetzt, worauf das Ganze schnell in den luftleeren Raum gebracht wurde. Das Chlorcalcium belegte sich mit kohlensaurem Ammoniak; der übrig bleibende Theil des Salzes wurde zwar trocken, war aber nach dem Trocknen nicht mehr neutral.

Einen gleichen Erfolg hatte ich, als ich statt des Kalihydrats gebrannte Kalkerde anwandte. Als ich dieselbe, so wie das Chlorcalcium, warm in den luftleeren Raum mit dem feuchten Salze brachte, verflüchtigte sich der gröfste Theil desselben und legte sich auf das Chlorcalcium; die geringe Menge des übrig gebliebenen Salzes war nicht neutral.

Ich brachte darauf das feuchte Salz mit einer anderen im Alkohol leicht löslichen Chlorverbindung in den luftleeren Raum. Ich wählte dazu gepulvertes Quecksilberchlorid. Das kohlensaure Ammoniak blieb feucht, das Quecksilberchlorid zog aber etwas von demselben

Digitized by Google

an, und löste sich im Wasser nicht vollständig, sondern mit weifser Trübung auf.

Ein auffallendes Resultat erhielt ich, als ich das feuchte Salz unter die Luftpumpe mit gebrannter Kalkerde und essigsaurem Bleioxyd brachte. Das kohlensaure Ammoniak verflüchtigte sich früher als der Alkohol, womit dasselbe befeuchtet war; es verband sich mit dem essigsauren Bleioxyd zu einer aufgequollenen, weifsen, schmierigen Masse, die mit Säuren brauste und sich in Wasser unter Zurücklassung von kohlensaurem Bleioxyd löste. Der Alkohol blieb im flüssigen Zustande zurück, und enthielt etwas, aber nur sehr wenig Ammoniak. — Zu diesem und den meisten anderen Versuchen war das Sesquicarbonat mit wasserfreiem Alkohol destillirt worden.

Es scheint aus diesen Versuchen sich zu ergeben, dafs das kohlensaure Ammoniak sich mit einigen Salzen verbindet, und dafs es zu diesen, wenn sie auch im Alkohol auflöslich sind, eine gröfsere Verwandtschaft zu haben scheint, wie der Alkohol zu denselben. Sehr bedeutend indessen scheint diese Verwandtschaft nicht zu seyn, und sie findet wohl nur unter besonderen Umständen statt, namentlich wohl nicht beim Ausschlufs von jeder Spur von Wasser oder Alkohol, oder bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre. Denn als ich wasserfreies geschmolzenes Chlorcalcium und geschmolzenes essigsaures Natron in Flaschen brachte, die wasserfreies neutrales kohlensaures Ammoniak enthielten, das durch Mengung von Kohlensäure- und Ammoniakgas bereitet worden war, so wurde nichts von demselben von den geschmolzenen Salzen absorbirt, selbst auch nicht, als sie mit etwas Alkohol oder Wasser befeuchtet worden. Eben so wenig absorbirt geschmolzenes Chlorcalcium etwas vom gewöhnlichen Sesquicarbonat des Ammoniaks, wenn beide in einer Flasche zusammengebracht werden. — Wenn also unter gewissen Bedingungen kohlensaures Ammoniak sich mit einigen Salzen zu verbinden scheint,

Digitized by Google

so ist diese Verwandtschaft nicht mit der zu vergleichen, welche das reine Ammoniak zu einer grofsen Menge von Salzen äufsert.

Die oben angeführten Versuche, das mit Alkohol befeuchtete neutrale kohlensaure Ammoniak zu trocknen, wurden auf verschiedene Weise modificirt, aber nie gelang es mir, ein trocknes, unzersetztes Salz zu erhalten. Der Erfolg war entweder der, dafs das Salz feucht blieb, oder sich vor dem Trocknen verflüchtigte, oder endlich, dafs wenn es wirklich trocken wurde, es nicht mehr neutral war.

Wird das Sesquicarbonat des Ammoniaks auf ähnliche Weise mit Aether destillirt, so sind die Erscheinungen fast die nämlichen. Es findet eine bedeutende Entwicklung von Kohlensäuregas statt, während der Aether überdestillirt; aber mit dem Aether verflüchtigt sich eine weit geringere Menge von kohlensaurem Ammoniak, als mit dem Alkohol. Die sublimirte Menge ist dasselbe neutrale Salz, wie das durch Alkohol erhaltene, aber es ist eben so wenig wie dieses trocken rein zu erhalten.

Die einzige Methode, die mir glückte, ein trocknes neutrales kohlensaures Ammoniak zu erhalten, war, aufser der, dasselbe durch Mengung von Kohlensäure- und Ammoniakgas darzustellen, es durch Sublimation eines Gemenges von wasserfreiem schwefelsauren Ammoniak und kohlensaurem Natron zu bereiten. Vermeidet man hierbei jede Spur von Feuchtigkeit, so erhält man ein eben so reines Produkt, wie durch Mengung der Gasarten.

Der Umstand, dafs das wasserfreie neutrale kohlensaure Ammoniak auf keine Weise mit der Quantität Wasser verbunden werden kann, die nöthig ist, um das Ammoniak vollständig in Ammoniumoxyd zu verwandeln, und um trocknes kohlensaures Ammoniumoxyd darzustellen, ist in sofern ein sehr bemerkenswerther Umstand, als das kohlensaure Ammoniak, im Wasser aufgelöst, ganz dieselben Eigenschaften zeigt, welche die Auflösung des

Digitized by Google

kohlensauren Ammoniumoxyds zeigen würde, und sich auch sonst in seinem übrigen Verhalten nicht wesentlich von anderen Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak, in welchen letzteres als Ammoniumoxyd angenommen werden kann, unterscheidet.

Die Ansicht von Berzelius, die ammoniakalischen Salze wegen ihres Wassergehalts als Ammoniumoxydsalze zu betrachten, ist eine so ansprechende, und ist mit Recht von so vielen Chemikern angenommen worden, dafs die Zusammensetzung und die Eigenschaften des wasserfreien kohlensauren Ammoniaks nicht hinreichen, um diese Ansicht minder wahrscheinlich zu machen. Man mufs daher dasselbe als einen Körper eigener Art sich vorstellen, hinsichtlich der Zusammensetzung mit den wasserfreien Verbindungen des Ammoniaks mit der Schwefelsäure und der schweflichten Säure zu einer Klasse gehörend, welche letztere sich indessen wesentlich in ihren Eigenschaften von dem kohlensauren Ammoniak in sofern unterscheiden, als diese Ammoniaksalze in ihrem Verhalten gegen Reagentien von den entsprechenden Ammoniumoxydsalzen aufserordentlich abweichen, und auf's deutlichste den Unterschied zwischen Ammoniak- und Ammoniumoxydverbindungen zeigen. — Der wichtigste Unterschied, der zwischen dem wasserfreien neutralen kohlensauren Ammoniak und den wasserhaltigen Verbindungen der Kohlensäure und des Ammoniaks, welche mehr Kohlensäure enthalten, stattfindet, ist der, dafs ersteres unzersetzt sublimirt werden kann, was bei letzteren nicht der Fall ist.

Ich mufs hier bemerken, dafs ich noch einige wasserfreie Verbindungen des Ammoniaks mit Sauerstoffsäuren dargestellt habe, die im Wasser aufgelöst sich in ihren Eigenschaften nicht von den ihnen entsprechenden Ammoniumoxydsalzen unterscheiden, und in dieser Hinsicht dem kohlensauren Ammoniak analog sind.

Digitized by Google

II. Neutrales wasserhaltiges kohlensaures Ammoniak.

Die im vorigen Abschnitt angeführten Versuche zeigen, dafs es nicht möglich ist, das neutrale wasserfreie kohlensaure Ammoniak mit der Menge von Wasser zu verbinden, die gerade hinreicht, das Ammoniak in Ammoniumoxyd zu verwandeln.

Desto auffallender war es mir, ein wasserhaltiges neutrales kohlensaures Ammoniak auf eine nicht zu erwartende Weise zu erhalten. Wird nämlich käufliches Sesquicarbonat von Ammoniak in einer Retorte einer sehr gelinden Hitze ausgesetzt, und hat man den Hals der Retorte mit einer längeren Glasröhre, die unter Quecksilber mündet, verbunden, so bemerkt man zuerst eine Entwicklung von reinem Kohlensäuregas, und am weitesten von der erhitzten Retorte setzt sich in der Glasröhre ein krystallinisches Salz an, dessen Auflösung im Wasser durch eine Auflösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium so vollständig gefällt wird, dafs Ammoniak in der von der kohlensauren Erde getrennten Flüssigkeit keine Trübung, oder wenigstens nur eine sehr geringe, hervorbringt. Dieses Salz ist das flüchtigste der festen Produkte, die sich bei der Destillation des Sesquicarbonats erzeugen; wird die gelinde Hitze unter der Retorte fortgesetzt, so schmilzt das Salz in derselben, und es bilden und sublimiren sich andere Verbindungen, von denen im Folgenden die Rede seyn wird.

Wird das Sesquicarbonat stärker erhitzt, so erzeugt sich wenig des neutralen Salzes. Es ist daher nöthig, nur eine höchst schwache Wärme anzuwenden, und nur die Produkte zur Untersuchung anzuwenden, welche sich am weitesten von der erhitzten Retorte absetzen. Ist man nicht in dieser Hinsicht sorgfältig, so erhält man eine Einmengung von anderen Verbindungen.

Ein Gemenge von Salmiak und kohlensaurem Na-

Digitized by Google

tron giebt bei der Erhitzung unter denselben Umständen dasselbe Salz. Bei dieser Destillation entweicht nur, wie später gezeigt werden wird, im Anfange Ammoniakgas.

1,609 Grm. des Sublimats, nach der Auflösung mit Chlorbarium behandelt, gab 3,596 Grm. kohlensaure Baryterde, und 0,860 Grm. des Sublimats von derselben Bereitung gab, mit Alkohol, Aether, Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid auf die eben erwähnte Art behandelt, 1,942 Grm. metallisches Platin. Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

50,09	Kohlensäure
39,27	Ammoniak
10,64	Wasser
100,00.	

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist sehr auffallend. Vom Wasser ist nur halb so viel vorhanden, als nöthig ist, um das Ammoniak in Ammoniumoxyd zu verwandeln. Eine nach der chemischen Formel $\dot{C}\text{-}\ddot{N}H^4\text{-}\dot{H}$ berechnete Zusammensetzung giebt im Hundert:

50,52	Kohlensäure
39,20	Ammoniak
10,28	Wasser
100,00.	

Bei Wiederholungen der Untersuchung erhielt ich aus 1,420 Grm. 3,288 Grm. Platin, und aus 0,390 Grm. 0,837 Grm. kohlensaure Baryterde, und nach einem Zusatze von Ammoniak noch 0,009 Grm. Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

Kohlensäure	51,49
Ammoniak	40,26
Wasser	8,25
	100,00.

Digitized by Google

Es ergiebt sich, dafs es bisweilen schwer ist, das Salz in vollkommener Reinheit zu erhalten. Dafs die Auflösung desselben nicht ganz vollkommen durch Chlorbaryumauflösung gefällt wird, sondern dafs nach der Fällung noch ein geringer Niederschlag durch Ammoniak entsteht, ist selbst fast immer auch bei der Auflösung des wasserfreien neutralen Salzes der Fall.

Das wasserhaltige neutrale kohlensaure Ammoniak kann, ohne sich in seiner Zusammensetzung sehr wesentlich zu verändern, von Neuem sublimirt werden. 1,552 Grm. des zweimal sublimirten Salzes gaben, auf die oft erwähnte Art behandelt, 3,692 Grm. metallisches Platin und 0,446 Grm. vermittelst Chlorbaryum 1,009 Grm. kohlensaure Baryterde; durch Ammoniak indessen erfolgte noch eine Fällung von 0,077 Grm. Dieſs entspricht 41,37 Proc. Ammoniak, 50,71 Proc. Kohlensäure und noch 3,87 Proc. Kohlensäure in dem durch Ammoniak erzeugten Niederschlage. Man sieht offenbar, dafs dieses Salz bei der zweimaligen Sublimation sich ein wenig in eine an Kohlensäure reichere Verbindung verwandelt hatte, doch blieb es zweifelhaft, ob dieſs in Folge der erneuten Einwirkung der Hitze, oder wegen Anziehung von Feuchtigkeit.

Ich sublimirte daher das erste Sublimat, das aus zwei Pfunden des Sesquicarbonats erhalten worden war, nicht weniger als fünfmal von Neuem, um zu sehen, ob es dadurch ganz seinen Wassergehalt verlieren, und sich in wasserfreies Salz verwandeln könnte. Die erneuten Sublimationen geschahen auf die Weise, dafs von jeder Sublimation nur das Flüchtigste zur folgenden Sublimation angewandt wurde. 0,619 Grm. des erhaltenen Products gaben 1,441 Grm. metallisches Platin, und aus 0,552 Grm. wurde durch Chlorbaryum 1,288 Grm. kohlensaure Baryterde erhalten; die davon filtrirte Flüssigkeit gab durch Ammoniak noch 0,068 Grm. Es entspricht dieſs 40,48 Proc. Ammoniak und 52,30 Proc. Kohlen-

Digitized by Google

säure, und der zuletzt erhaltene Niederschlag noch 2,76 Proc. Kohlensäure. Durch oft erneute Sublimation wird also das Salz nicht wasserfrei.

Nimmt man an, dafs die zuerst erhaltene Zusammensetzung die richtige sey, und dafs die anderen öfter sublimirten Salze eine geringe Beimengung von einer an Kohlensäure reicheren Verbindung enthielten, so mufs in der That diese Zusammensetzung sehr auffallend erscheinen, denn auch sie ist der von Berzelius aufgestellten sinnreichen Hypothese, dafs das Ammoniak durch Aufnahme von 1 Atom Wasser in Ammoniumoxyd verwandelt, und dadurch erst zu einer Base gebildet wird, nicht günstig. Ich werde indessen weiter unten zu zeigen suchen, dafs das neutrale wasserfreie kohlensaure Ammoniak vorzüglich mit dem zweifach kohlensauren Ammoniumoxyd eine grofse Neigung hat, Doppelsalze zu bilden. Diese Neigung scheint es auch gegen das einfach kohlensaure Ammoniumoxyd zu zeigen, das für sich nicht im festen Zustande zu existiren scheint. Die wahrscheinlichste Ansicht, welche man sich daher von der Zusammensetzung des neutralen wasserhaltigen kohlensauren Ammoniaks bilden kann, ist die, dafs man es sich als eine Verbindung von kohlensaurem Ammoniak mit kohlensaurem Ammoniumoxyd denkt, $(\dot{C}+\dot{N}H^3)+(\dot{C}\dot{N}\dot{H}^4)$.

Wenn das wasserfreie neutrale Salz, durch Vermischung der beiden Gasarten erhalten, nicht sehr geschützt gegen Feuchtigkeit aufbewahrt wird, so scheint es sich in die wasserhaltige neutrale Verbindung zu verwandeln. Bei der Analyse eines solchen Salzes, das sublimirt wurde, erhielt ich aus 1,259 Grm. 2,929 Grm. metallisches Platin, und aus 0,784 Grm. 1,844 Grm. kohlensaure Baryterde. Diefs entspricht 40,46 Proc. Ammoniak und 52,72 Proc. Kohlensäure.

Es ist auffallend, dafs die Bildung des neutralen kohlensauren Ammoniaks bei der Destillation des gewöhnlichen Sesquicarbonats, oder eines Gemenges von Salmiak

Digitized by Google

und trocknem kohlensauren Natron der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen ist. Ich mufs indessen bemerken, dafs John Davy in seiner Abhandlung [1]) erwähnt, dafs sein Bruder bei Erhitzung des Sesquicarbonats ein Salz erhalten habe, das einen scharfen ammoniakalischen Geruch besäfse, an der Luft zerflösse, und, wie er glaubt, mehr Ammoniak enthielte, als die bekannten Verbindungen. John Davy bestätigt diese Erfahrung, und fügt noch hinzu, dafs es flüchtiger sey als letztere, und dafs es wahrscheinlich wasserhaltiges kohlensaures Ammoniak sey. — Ich habe nicht gefunden, dafs das wasserhaltige neutrale Salz an der Luft zerfliefst, wohl aber wird das Salz feucht, und bleibt feucht, wenn man die Destillation längere Zeit fortsetzt, und Wasser übergeht.

III. Anderthalbfach kohlensaures Ammoniak.

Diefs ist bekanntlich das im Handel vorkommende Salz. Ich habe dasselbe mehrmals analysirt, und gefunden, dafs, wenn es nicht auf der Oberfläche verwittert und in Bicarbonat übergegangen war, es zwar meistentheils, aber nicht immer die Zusammensetzung habe, die R. Phillips von ihm angegeben hat. Die Analysen geschahen mit Quantitäten, die von verschiedenen Fabriken bezogen worden waren.

2,143 Grm. des Salzes gaben 3,530 Grm. metallisches Platin; 1,113 Grm. indessen von einer anderen Quantität 1,965 Grm. Platin. Erstere Menge entspricht 28,66 Proc., und letztere 30,70 Proc. Ammoniak.

Eben so verschieden waren die Mengen der erhaltenen Kohlensäure, die vermittelst Chlorwasserstoffsäure über Quecksilber als Gas bestimmt wurden.

0,607 Grm. gaben 155 C.C.; — 1,480 Grm. 399,44 C.C., und 1,419 Grm. des Salzes 403 C.C. — Kohlensäuregas. Diefs entspricht 50,55, 53,40 und 56,23 Proc. Kohlensäure im Salze.

1) *Edinburgh new Philosophical Journal, V. XVI S.* 257.

Digitized

Diese Verschiedenheiten erklären sich aus der Bereitung des Salzes. Ist dasselbe unmittelbar durch Destillation von kohlensaurer Kalkerde und Salmiak oder schwefelsaurem Ammoniak bereitet worden, so ist es anderthalbfach kohlensaures Ammoniak. Ist indessen dasselbe in der Fabrik, vielleicht um es zu reinigen, noch einmal destillirt worden, so hat sich dasselbe in $\frac{5}{4}$ kohlensaures Ammoniak verwandelt, von welchem weiter unten die Rede seyn wird.

Die berechnete Zusammensetzung des Sesquicarbonats nach der Formel $3\ddot{C}+2\dot{N}H^3+2\dot{H}$ ist folgende:

Ammoniak	28,92
Kohlensäure	55,91
Wasser	15,17
	100,00.

Man sieht, dafs bisweilen im Handel ein Salz vorkommt, das gegen 31 Proc. Ammoniak 51 Proc. Kohlensäure enthält. Diefs ist $\frac{5}{4}$ kohlensaures Ammoniak.

Die Zusammensetzung des anderthalbfach kohlensauren Ammoniaks ist von der Art, dafs man es als eine Verbindung von wasserfreiem neutralen Salze und wasserhaltigem Bicarbonat von Ammoniumoxyd $(\ddot{C}+\dot{N}H^3)+(2\ddot{C}+\dot{N}H^4+\dot{H})$ ansehen kann; oder wenn man glaubt, dafs das wasserfreie neutrale Salz nicht in Verbindung mit wasserhaltigem Ammoniumoxydsalze existiren könne, so könnte man die Formel $(\ddot{C}+\dot{N}H^4)+(2\ddot{C}+\dot{N}H^4)$ für die richtigere annehmen. Der ersteren Formel könnte man vielleicht den Vorzug geben, theils weil das Bicarbonat von Ammoniumoxyd für sich nur mit Wasser, und wenigstens mit 1 At. Wasser dargestellt werden kann, theils weil an der Luft, wie weiter unten gezeigt werden wird, aus dem Sesquicarbonat sich wasserfreies neutrales kohlensaures Ammoniak ver-

Digitized by Google

flüchtigt und wasserhaltiges Bicarbonat von Ammoniumoxyd zurückbleibt.

Diese Ansicht wird durch neuere Versuche von Scalan und durch ältere von Dalton im hohen Grade bestätigt [1]). Sie fanden, dafs wenn das anderthalbfach kohlensaure Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zu wiederholten Malen mit weniger Wasser behandelt wird, als nothwendig ist, um es vollständig aufzulösen, die ersten gesättigten Auflösungen ein gröfseres specifisches Gewicht hatten, als die letzteren. In dem Maafse, dafs das specifische Gewicht der Auflösungen abnahm, rochen sie weniger nach Ammoniak; die letzte Auflösung gab Krystalle von Bicarbonat. Sie schlossen hieraus, dafs entweder das Sesquicarbonat eine Mengung von zwei Salzen sey, oder dafs das Wasser auf das Salz eine ähnliche Wirkung ausübe, wie man sich gewöhnlich die Wirkung desselben auf einige Wismuthsalze denkt, und dafs dasselbe das Salz in zwei Salze von zwei ungleichen Sättigungsgraden zerlegt. Würde indessen letztere Wirkung stattfinden, so würde das schwerlöslichere Salz als Pulver übrig bleiben, was indessen nicht der Fall ist, denn es bleibt als ein Skelett zurück.

Die krystallinische Structur des Salzes zeigt offenbar, dafs es kein Gemenge, sondern nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt sey, wie diefs auch durch die Analysen bestätigt wird. Aber die so eben erwähnten Versuche beweisen, dafs es ein Doppelsalz sey, aus 1 At. neutralem, und aus 1 At. zweifach kohlensaurem Ammoniak zusammengesetzt, welche beide Bestandtheile durch Wasser nach ihrer Auflöslichkeit in demselben getrennt werden können. Diese Trennung ist immer nur, da beide Salze vollständig auflöslich sind, annähernd. Als ich das Sesquicarbonat auf die erwähnte Weise mit wenig Wasser übergofs, konnte ich es nicht dahin bringen, reines Carbonat ohne eine geringe Einmengung von

1) *The Athenaeum* 1838. *N.* 565 *S.* 596.

Bicarbonat aufgelöst zu erhalten; denn als ich die Auflösung mit Chlorbaryumauflösung fällte, wurde die abfiltrirte Flüssigkeit durch Ammoniak noch etwas getrübt.

Die Verwandtschaft zwischen den beiden Bestandtheilen in einem Doppelsalze ist verschieden. Das Carbonat des Ammoniaks ist mit dem Bicarbonate im Sesquicarbonat des Ammoniaks in sofern nur schwach verbunden, als schon Wasser eine Trennung beider Bestandtheile hervorbringen kann. Etwas Aehnliches finden wir bei mehreren Doppelsalzen, welche aus einem schwer- und einem leichter auflöslichen Salze zusammengesetzt sind. Aus dem Brogniartin (Glauberit), einem krystallisirten Doppelsalze aus schwefelsaurer Kalkerde und schwefelsaurem Natron, löst Wasser letzteres auf und läfst schwefelsaure Kalkerde ungelöst. Eben so wird aus dem Polyhallit von Ischl nach Stromeyer durch Wasser schwefelsaures Kali und schwefelsaure Talkerde aufgelöst, während schwefelsaure Kalkerde zurückbleibt. Auch aus der künstlich dargestellten Verbindung von kohlensaurem Natron und kohlensaurer Kalkerde löst nach Bauer Wasser ersteres Salz auf, und läfst letzteres ungelöst [1]), während der in der Natur vorkommende Gaylussit, der eine ähnliche Zusammensetzung hat, nach Boussingault der Einwirkung des Wassers mehr widersteht, und nur dann leicht durch dasselbe zerlegt wird, wenn er durch Glühen seinen Wassergehalt verloren hat [2]).

Die meisten der anderen Doppelsalze, ebenfalls aus einem leicht und einem schwerer auflöslichen Salze zusammengesetzt, widerstehen der Zersetzung durch Wasser vollkommen. So löst sich der gewöhnliche Alaun gleichförmig im Wasser auf, ohne dafs dasselbe die leicht lösliche schwefelsaure Thonerde von dem schwerer lös-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIV S. 367.

2) Ebendaselbst, Bd. VII S. 99.

Digitized by Google

lichen schwefelsauren Kali zu trennen vermag. Aehnlich gegen Wasser verhält sich das zweifach schwefelsaure Kali, das als ein Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali und Schwefelsäurehydrat bestehend betrachtet werden mufs; es löst sich ebenfalls ohne Zersetzung im Wasser auf. Aber zwischen beiden Beispielen von Doppelsalzen findet der Unterschied statt, dafs aus letzterem Salze Alkohol unlösliches schwefelsaures Kali ausscheidet und das Schwefelsäurehydrat auflöst, während der Alaun der Zersetzung durch wasserhaltigen Alkohol widersteht, obgleich die schwefelsaure Thonerde in demselben auflöslich, das schwefelsaure Kali in demselben unauflöslich ist.

Aufser durch Wasser kann in dem Sesquicarbonate des Ammoniaks das Carbonat von dem Bicarbonate noch dadurch getrennt werden, dafs man es in Gefäfsen aufbewahrt, in denen es nicht völlig gegen den Zutritt der Luft verschlossen ist. Das flüchtigere Carbonat verflüchtigt sich nach und nach vollständig, und das minder flüchtige Bicarbonat bleibt ganz rein vom Carbonat zurück. Diefs gelingt besonders, wenn das Sesquicarbonat gepulvert auf die erwähnte Art angewandt wird, und die Luft, in welcher das Gefäfs aufbewahrt wird, nicht zu feucht ist. Das zurückbleibende Bicarbonat von Ammoniumoxyd enthält 1 Atom Wasser; das sich verflüchtigende Carbonat von Ammoniak ist daher wasserfrei und enthält nicht Ammoniumoxyd, weshalb, wie schon oben bemerkt, letzteres wohl nicht gut im gewöhnlichen Sesquicarbonat anzunehmen ist.

Die Doppelsalze, welche das Carbonat des Ammoniaks mit dem Bicarbonate bildet, sind indessen in sofern ungewöhnlicher Art, als sonst die einzelnen Salze, welche die Bestandtheile in anderen Doppelsalzen ausmachen, auf einer und derselben Sättigungsstufe stehen, was hierbei nicht der Fall ist. Wir müssen indessen bestimmt zwei Arten von Doppelsalzen unterscheiden. In den Doppelsalzen der einen Art, welche die Mehrzahl derselben

Digitized by Google

ausmachen, stehen die einzelnen Salze auf derselben Sättigungsstufe; in ihnen wird gewöhnlich die Hälfte oder ein anderer bestimmter Theil der einen Base durch ein Aequivalent einer anderen Base ersetzt, und das eine Salz kann daher in ihnen nicht gegen das andere die Rolle einer Säure oder Base spielen, welche Ansicht man früher wohl von der Zusammensetzung dieser Verbindungen hatte. In den Doppelsalzen der anderen Art hingegen stehen die beiden Verbindungen, aus denen sie bestehen, nicht auf derselben Stufe der Sättigung; in diesen Doppelverbindungen kann man den einen Bestandtheil derselben als den sauren, den anderen als den basischen betrachten. Gewisse Verbindungen der Kohlensäure, der Kieselsäure und anderer schwachen Säuren mit Basen gehören zu dieser Klasse; und auch das Vermögen der Borsäure, beim Schmelzen alle Substanzen von sauren und basischen Eigenschaften aufzulösen, beruht auf der Neigung, Doppelsalze dieser zweiten Art zu bilden.

In den Verbindungen des Carbonats und des Bicarbonats des Ammoniaks, welche ebenfalls zu dieser Klasse von Doppelverbindungen gehören, ist natürlich das Carbonat die Base und das Bicarbonat der Bestandtheil, welcher die Säure ersetzt. Die Neigung, welche das Carbonat hat, mit dem Bicarbonat ein Doppelsalz zu bilden, wenn Salmiak oder schwefelsaures Ammoniak mit kohlensaurer Kalkerde oder einem trockenen kohlensauren Alkali der Destillation unterworfen wird, beruht zum Theil darauf, dafs das kohlensaure Ammoniumoxyd, $\dot{C}+\dot{N}H^4$, welches sich hierbei eigentlich bilden sollte, für sich nicht, wie dieſs schon oben bemerkt wurde, im festen Zustande zu existiren scheint. Es wird deshalb hierbei im Anfange der Erhitzung Ammoniak entwickelt, und dieſs entweicht gemeinschaftlich mit so viel Wasser, als nöthig wäre, um es in Ammoniumoxyd zu verwandeln, während das anderthalbfach kohlensaure Am-

Digitized by Google

moniak gebildet wird. Aus 3 Atomen von kohlensaurem Ammoniumoxyd, die aus dem Gemenge durch Erhitzung entweichen sollten, bildet sich 1 Atom kohlensaures Ammoniak, 1 Atom wasserhaltiges Bicarbonat, welche beide das Doppelsalz ausmachen, und es entweicht 1 Atom Ammoniak und 1 Atom Wasser. $3\ddot{C} + 3\dot{N}H^3 + 3\dot{H} = (\ddot{C} + \dot{N}H^3) + (2\ddot{C} + \dot{N}\dot{H}^4 + \dot{H}) + \dot{N}H^3 + \dot{H}$. — Fängt man bei dieser Operation die Destillationsproducte der Reihe nach, wie sie sich erzeugen, über Quecksilber auf, so erhält man zuerst reines Ammoniakgas, welches ganz vollständig von Chlorwasserstoffsäure absorbirt wird, und später kommen die Producte, welche bei der Destillation des gewöhnlichen Sesquicarbonats sich zeigen, von welchen weiter unten geredet werden soll. Da das Sesquicarbonat nur unter Entwicklung von Kohlensäuregas verflüchtigt werden kann, so findet man auch dieses Gas unter den Destillationsproducten; es ist indessen ein bestimmter Zwischenraum zwischen der Entwicklung des Ammoniak- und des Kohlensäuregases. Letzteres fängt erst dann an zu entweichen, wenn die Entwicklung des Ammoniaks ganz aufgehört hat, und wenn die Glascylinder, in welchen man die gasförmigen Producte auffängt, mit einer dünnen Kruste von kohlensaurem Ammoniaksalz sich zu belegen anfangen, und zu gleicher Zeit Wasser überdestillirt. Fängt man alle gasförmigen Producte gemeinschaftlich in einem Cylinder über Quecksilber auf, so verbinden sich nach und nach das zuerst übergegangene Ammoniakgas mit dem später übergegangenen Kohlensäuregas.

IV. Anderthalbfach kohlensaures Ammoniak mit einem gröfseren Wassergehalte.

Wenn man das käufliche Sesquicarbonat in einer Retorte, deren Hals mit einer langen Glasröhre verbunden ist, einer sehr gelinde erhöhten Temperatur längere

Digitized by Google

Zeit aussetzt, so zeigen sich folgende Erscheinungen. Es entwickelt sich gleich im Anfange Kohlensäuregas, und es sublimirt zuerst das wasserhaltige neutrale kohlensaure Ammoniak, welches als das flüchtigste der festen Destillationsproducte sich am weitesten von der Retorte in der Glasröhre verdichtet. Je näher der Retorte sich das Sublimat ansetzt, um so stärker wird die Auflösung, nachdem sie mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, und der entstandene Niederschlag nach einiger Zeit abfiltrirt worden ist, durch Ammoniak gefällt. Das Salz in der Retorte wird immer feuchter, während sich das Sublimat im Halse der Retorte vermehrt und anfängt, in der Wölbung derselben sich abzusetzen. Endlich bleibt in der Retorte nur eine klare Flüssigkeit zurück, aus welcher, wenn man mit der Erwärmung aufhört, ein Salz in grofser Menge in Tafeln herauskrystallisirt. Man mufs den Bauch der Retorte absprengen, um die Krystalle von der Mutterlauge gut trennen und rein erhalten zu können. Wird die Mutterlauge in verschlossenen Gefäfsen längere Zeit aufbewahrt, so setzen sich aus derselben eine Menge Tafeln von demselben Salze, nur schönere und deutlichere Krystalle bildend, ab. Dieses Absetzen von Krystallen dauert einige Wochen hindurch. Hört es auf, so enthält die Mutterlauge nur neutrales kohlensaures Ammoniak aufgelöst, denn vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum wird sie vollständig gefällt, so dafs Ammoniak in der abfiltrirten Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr hervorbringt.

Das im Halse und der Wölbung der Retorte sublimirte Salz sowohl, so wie das aus der Auflösung krystallisirte sind zwei bisher nicht gekannte Verbindungen. Vom sublimirten Salze wird im folgenden Abschnitte die Rede seyn.

Die Krystalle des aus der Auflösung krystallisirten Salzes erscheinen als dünne sechsseitige Tafeln, die sehr wahrscheinlich nicht reguläre, sondern symmetrisch sechsseiten-

Digitized by Google

seitige Tafeln sind. Bei der Dünnheit der Krystalle und der leichten Verwitterbarkeit derselben konnten die Winkel nicht gemessen werden. Eine Spaltbarkeit der Krystalle konnte nicht beobachtet werden.

Da dieses Salz in deutlichen Krystallen erhalten werden kann, so ist es frei von fremden unwesentlichen Beimengungen; und die verschiedenen Analysen stimmen besser, als dieſs bei denen der sublimirten und nicht deutlich krystallisirten Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak der Fall ist, unter einander und mit dem berechneten Resultate überein.

1,904 Grm. gaben 2,594 Grm. metallisches Platin. — 1,816 Grm. mit einer Auflösung von Chlorbaryum, mit einem Zusatz von Ammoniak behandelt, gaben 3,674 Grm. kohlensaurer Baryterde. Dieſs giebt folgende Zusammensetzung:

Ammoniak	23,69
Kohlensäure	45,35
Wasser	30,96
	100,00.

0,714 Grm. des Salzes, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, gaben 160,9 C. C. Kohlensäuregas. — 0,598 Grm. der Krystalle, welche sich als ausgezeichnet schöne Tafeln erst nach längerer Zeit aus der Mutterlauge abgesetzt hatten, gaben, auf ähnliche Weise behandelt, 135 C. C. Kohlensäuregas. Erstere Bestimmung entspricht 44,61 Proc.; letztere 44,69 Proc. Kohlensäure.

Das Verhältniſs der Kohlensäure zum Ammoniak ist wie im gewöhnlichen Sesquicarbonat; nur der Wassergehalt ist ungleich gröſser, als im letzteren. Dieſs Salz entspricht der Verbindung $3\dot{C}+2\dot{N}H^3+5\dot{H}$, welche der Berechnung nach im Hundert besteht aus:

Digitized by Google

Ammoniak	23,56
Kohlensäure	45,55
Wasser	30,89
	100,00.

Als Doppelsalz betrachtet, würde die Zusammensetzung durch die Formel $(\ddot{C}+\dot{N}H^3)+(2\ddot{C}+\dot{N}H^4)+4\dot{H}$, oder auch, wenn man im Carbonat Ammoniumoxyd annehmen will, durch $(\ddot{C}+\dot{N}H^4)+(2\ddot{C}+\dot{N}H^4)+3\dot{H}$ bezeichnet werden.

Die Krystalle halten sich nicht lange an der Luft, wohl aber in verschlossenen Gläsern. An der Luft verlieren sie Wasser und verwittern, und wahrscheinlich verwandeln sie sich mit der Zeit, wie das gewöhnliche Sesquicarbonat, in zweifach kohlensaures Ammoniak.

V. Fünf-Viertel-kohlensaures Ammoniak.

Ich habe angeführt, dafs bei der langsamen Destillation des gewöhnlichen Sesquicarbonats im Halse und in der Wölbung der Retorte sich ein Sublimat bildet, das von dem des wasserhaltigen neutralen Salzes sich durch seine geringere Flüchtigkeit, und auch dadurch unterscheidet, dafs es sich in weit gröfserer Menge als jenes bildet. Man mufs indessen die Destillation unterbrechen, wenn der Inhalt der Retorte sich in eine vollkommen klare Flüssigkeit verwandelt hat, in der kein festes Salz mehr wahrgenommen werden kann. Setzt man die Erhitzung weiter fort, so destillirt zu gleicher Zeit viel Wasser, und das Sublimat verändert sich in seiner Zusammensetzung.

Das Sublimat bildet krystallinische Krusten und Massen. Es unterscheidet sich im Aeufsern gar nicht von dem im Handel vorkommenden Sesquicarbonat, wohl aber durch seine Zusammensetzung.

1,668 Grm. des Salzes gaben bei der Untersuchung

Digitized by Google

2,980 Grm. metallisches Platin. — 3,496 Grm. des Salzes von demselben Stücke, mit Chlorwasserstoffsäure über Quecksilber behandelt, gaben 934,5 C.C. Kohlensäuregas. — Es ergiebt sich hieraus folgende Zusammensetzung:

Ammoniak	31,13
Kohlensäure	52,92
Wasser	15,95
	100,00.

Dieſs entspricht folgender chemischen Zusammensetzung: $5\dot{C}+4\dot{N}H^3+4\dot{H}$, oder: $5\dot{C}+4\dot{N}\dot{H}^4$. Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung giebt im Hundert:

Ammoniak	31,85
Kohlensäure	51,38
Wasser	16,77
	100,00.

Als ein sublimirtes, und nicht aus einer Auflösung durch Krystallisation erhaltenes Salz, ist dasselbe nicht in allen Stücken gleichförmig zusammengesetzt. Wird die Erhitzung weiter fortgesetzt, so daſs beträchtlich mehr Wasser sich verflüchtigt, so erhält man zum Theil etwas des im vorigen Abschnitt beschriebenen Salzes, wie ich dieſs noch weiter unten erwähnen werde. Uebrigens ist die Ausbeute an diesem Salze sehr beträchtlich, man erhält mehr als die Hälfte des angewandten Sesquicarbonats, so daſs unmöglich alle Stücke von derselben Reinheit seyn können. Daſs es übrigens keine Mengung mehrerer Salze, sondern ein eigenthümliches Salz sey, ergiebt sich aus seinem krystallinischen Bruch.

Betrachtet man die Zusammensetzung dieses Salzes, so wird man sogleich finden, daſs man es als ein Doppelsalz von gewöhnlichem Sesquicarbonat, und von dem

Digitized by Google

für sich nicht darstellbaren neutralen kohlensauren Ammoniumoxyd ansehen kann, denn:

$$5\ddot{C}+4\dot{N}H^4=(3\ddot{C}+2\dot{N}H^4)+2(\ddot{C}+\dot{N}H^4).$$

Da indessen, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, es höchst wahrscheinlich ist, dafs das Sesquicarbonat selbst als Doppelsalz betrachtet werden mufs, so ist es weit besser, das Salz als eine Verbindung von kohlensaurem Ammoniak und Bicarbonat von Ammoniumoxyd zu betrachten, dessen chemische Formel

$$3(\ddot{C}+\dot{N}H^3)+(2\ddot{C}+\dot{N}H^4+3\dot{H})$$

wäre. Die Verbindung des Bicarbonats von Ammoniumoxyd mit 3 Atomen Wasser, oder des Bicarbonats des Ammoniaks mit 4 Atomen Wasser ist zwar noch nicht für sich dargestellt worden, aber höchst wahrscheinlich existirt sie unter den zahlreichen Verbindungen des Bicarbonats mit Wasser, welche dargestellt werden könnten. — Nimmt man an, dafs in wasserhaltigen Verbindungen das kohlensaure Ammoniak als kohlensaures Ammoniumoxyd enthalten seyn müsse, so ist die Formel $3(\ddot{C}+\dot{N}H^4)+(2\ddot{C}+\dot{N}H^4)$, und dann würde der Wassergehalt gerade hinreichen, um alles Ammoniak in Ammoniumoxyd zu verwandeln.

Ich habe von dem erhaltenen Sublimat mehrere verschiedene Stücke untersucht, und zum Theil die erwähnten, zum Theil etwas abweichende Resultate erhalten. In einigen Stücken ist der Gehalt an Kohlensäure beträchtlicher, so dafs er in den des gewöhnlichen Sesquicarbonats überzugehen scheint.

1,151 Grm. des Salzes gaben 2,094 Grm. metallisches Platin. Diefs entspricht einem Gehalte von 31,65 Proc. Ammoniak im Salze.

1,433 Grm., mit Chlorbaryumauflösung und Ammoniak behandelt, gaben 3,417 Grm. kohlensaurer Baryterde. 1,852 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, gaben 4,517 Grm. kohlensaurer Baryterde. Ersteres Resultat entspricht 53,44, letzteres 54,66 Proc. Kohlensäure.

Digitized by Google

Mit Chlorwasserstoffsäure über Quecksilber behandelt, erhielt ich aus

0,496	Grm.	132,66	C. C.	Kohlensäuregas,	entspr.	52,95	Proc. Kohlensäure
0,623	-	168,8	-	-	-	53,64	- -
3,669	-	1000,8	-	-	-	54,00	- -

Man sieht, dafs der Kohlensäuregehalt in manchen Stücken sich sehr dem im gewöhnlichen Sesquicarbonat nähert, der 55,9 Proc. beträgt. Auf der andern Seite habe ich schon oben bemerkt, dafs ich bei einem käuflichen Sesquicarbonat 30,70 Proc. statt 28,92 Proc. Ammoniak, und sogar einmal nur 50,55 Proc. statt 55,9 Proc. Kohlensäure gefunden habe. Die verschiedenen Mengen des von mir untersuchten Sesquicarbonats waren aus Fabriken bezogen worden; die Bereitung derselben war mir natürlich unbekannt. Es ist wahrscheinlich, dafs die Stücke, welche sich in der Zusammensetzung der des ¾tel kohlensauren Ammoniaks nähern, in Fabriken durch nochmalige Destillation des Sesquicarbonats, vielleicht in der Absicht, um es zu reinigen, erhalten worden waren. Es ist indessen auch möglich, dafs sie nur durch eine Destillation, aber eine sehr langsame, sich erzeugt hatten.

Das Sesquicarbonat verwandelt sich übrigens ganz einfach durch Verlust von einem halben Atom Kohlensäure, welche während der Destillation sich fortwährend gasförmig entwickelt, in dieses neue Salz. Aber da sich zugleich wasserhaltiges neutrales Salz bildet, so ist der Proceſs nicht so einfach. Da dasselbe nur wenig Wasser enthält, so vermehrt sich durch Bildung desselben der Wassergehalt im Rückstand in der Retorte, so dafs durch dasselbe Sesquicarbonat und neutrales Salz aufgelöst erhalten werden können; denn ich habe oben angeführt, dafs das Sesquicarbonat mit einem gröfseren Wassergehalte sich aus einer Mutterlauge abscheidet, die neutrales Salz aufgelöst enthält, das sich immer unter Kohlensäuregasentwicklung bildet, wenn die Auflösung irgend einer Verbindung der Kohlensäure mit dem Ammoniak,

Digitized by Google

die mehr Kohlensäure als das neutrale Salz enthält, längere Zeit erhitzt wird. — Die Entwicklung des Kohlensäuregases bei der langsamen Destillation des Sesquicarbonats wird also durch Bildung nicht nur des ¼tel kohlensauren Salzes, sondern auch des neutralen bedingt. — Nimmt man indessen an, dafs das Sesquicarbonat ein Doppelsalz aus Carbonat und Bicarbonat sey, so ist es nur letzteres, das bei der erneuten Destillation einen Theil seiner Kohlensäure verliert.

Wird die Destillation des Sesquicarbonats weiter fortgesetzt, als bis der Inhalt der Retorte sich in eine klare Flüssigkeit verwandelt hat, so vermindert sich die Menge des darin aufgelösten Sesquicarbonats immer mehr, und endlich besteht die Flüssigkeit aus blofsem Wasser, welches nur sehr wenig kohlensaures Ammoniak aufgelöst enthält, und dieses ist neutral. Das im Halse und in der Wölbung sublimirte Salz schmilzt dabei immer mehr und mehr durch das verflüchtigte heifse Wasser.

Macht man diesen Versuch mit kleineren Mengen von käuflichem Sesquicarbonat, oder mit Mengungen von Salmiak und trocknem kohlensauren Natron, welche man in einer kleinen Retorte, dessen Hals mit einer langen Glasröhre verbunden ist, langsam aber so lange erhitzt, dafs flüssiges Wasser anfängt sich in der etwas geneigten Glasröhre zu zeigen, so setzen sich nach dem völligen Erkalten im Halse der Retorte und in dem Theile der Glasröhre, welcher derselben zunächst ist, und in welchem sich kein festes Salz sublimirt hat, krystallinische Nadeln eines Salzes ab. Ich habe oftmals dieses Salz analysirt, aber bei den verschiedenen Analysen sehr verschiedene Resultate erhalten. Gewöhnlich scheint es das Sesquicarbonat mit dem gröfseren Wassergehalte zu seyn; denn ich erhielt aus 0,1235 Grm. desselben durch Chlorbaryumauflösung und Ammoniak 0,247 Grm. kohlensaure Baryterde, was 44,83 Proc. Kohlensäure entspricht. 0,284 Grm. einer anderen Menge gaben 0,387

Digitized by Google

Grm. metallisches Platin, 23,70 Proc. Ammoniak entsprechend. Bisweilen ist es aber auch nur das gewöhnliche Sesquicarbonat, denn bei einer anderen Untersuchung erhielt ich aus 1,582 Grm. des Sublimats 2,500 Grm. metallisches Platin, oder 27,48 Proc. Ammoniak. (Hierbei ist indessen zu bemerken, dafs die angewandte Menge nicht aus reinen Nadeln, sondern auch zum Theil aus dem festen Sublimate bestand.) Aber es ist bisweilen eine Mengung von beiden Salzen, denn aus 0,189 Grm. des Salzes von einer anderen Bereitung erhielt ich 0,273 Grm. metallisches Platin, oder 25,12 Proc. Ammoniak.

Je schneller die Destillation des Sesquicarbonats geschieht, je weniger die verschiedenen Destillationsproducte getrennt, und je mehr dieselben abgekühlt werden, desto mehr nähern dieselben sich in der Zusammensetzung dem gewöhnlichen Sesquicarbonate. Unter den angegebenen Verhältnissen entweicht nicht so viel Kohlensäure als Gas, wie bei der langsamen Destillation, und wird, besonders bei guter Abkühlung, wieder zum Theil vom destillirten Salze absorbirt. Als ich käufliches Sesquicarbonat bei starkem Feuer rasch destillirte, und das Destillat gut abkühlte, erhielt ich ein feuchtes Salz, von welchem 1,246 Grm. 1,903 Grm. metallisches Platin gaben, die 26,56 Proc. Ammoniak entsprechen. Wäre das Salz trocken gewesen, so würde der Ammoniakgehalt dem des Sesquicarbonats noch mehr entsprochen haben.

VI. Fünf-Viertel-kohlensaures Ammoniak mit einem gröfseren Wassergehalte.

Wird das $\frac{5}{4}$tel kohlensaure Ammoniak einer ähnlichen langsamen Destillation wie das Sesquicarbonat unterworfen, und unterbricht man die Destillation, wenn der Inhalt in der Retorte sich in eine klare Flüssigkeit verwandelt hat, und alles feste Salz daraus verschwunden ist, so entwickelt sich bei der Destillation wiederum

Digitized by Google

Kohlensäuregas, und es sublimirt ein festes Salz; die Flüssigkeit in der Retorte erstarrt beim vollständigen Erkalten gänzlich zu einem scheinbar festen Salze, welches indessen, zwischen Löschpapier gelegt, demselben viel Wasser abgiebt. Die Entwicklung von Kohlensäuregas beweist, dafs sich wiederum aus einem Theile des im $\frac{5}{4}$tel kohlensauren Salze supponirten Bicarbonats einfaches Carbonat gebildet hat, das, als das flüchtigste Destillationsproduct, sich am weitesten von der Retorte in der Gasentwicklungsröhre absetzt. Bei den nicht sehr bedeutenden Quantitäten des Salzes indessen, welche zur Destillation angewandt wurden, konnte es nicht vollständig rein erhalten werden, und die Auflösung desselben, mit Chlorbaryumauflösung versetzt und filtrirt, wurde etwas durch Ammoniak getrübt.

Das im Retortenhalse und in der Vorlage sublimirte Salz hat dieselbe Zusammensetzung. Es ist unzersetztes $\frac{5}{4}$tel kohlensaures Ammoniak, nur mit einem gröfseren Wassergehalte, als das Salz, aus dem es durch Destillation entstanden ist. — 0,9855 Grm. des Salzes gaben 1,730 Grm. metallisches Platin, und 0,594 Grm., mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, 145,7 C. C. Kohlensäuregas. Diefs giebt folgende Zusammensetzung:

Ammoniak	30,53
Kohlensäure	48,56
Wasser	20,91
	100,00.

Die Quantitäten des untersuchten Salzes waren von dem Sublimate im Retortenhalse; 2,290 Grm. von dem Sublimate in der Vorlage gaben, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, 555,3 C. C. Kohlensäuregas; diefs entspricht 48,01 Proc. Kohlensäure im Salze.

Die gefundene Zusammensetzung entspricht der Formel $5\dot{C}+4\dot{N}H^3+5\dot{H}$. Die nach derselben berechnete Zusammensetzung ist im Hundert:

Digitized by Google

Ammoniak	30,61
Kohlensäure	49,32
Wasser	20,07
	100,00.

Als ein Doppelsalz von wasserfreiem Carbonat mit wasserhaltigem Bicarbonat betrachtet, würde die Zusammensetzung des Salzes durch die chemische Formel

$$3(\ddot{C}+\dot{N}H^3)+(2\ddot{C}+\dot{N}H^4+4\dot{H})$$

ausgedrückt werden können. Nimmt man an, dafs das Carbonat Ammoniumoxyd enthält, so ist die Formel der Zusammensetzung $3(\ddot{C}+\dot{N}H^4)+(2\ddot{C}+\dot{N}H^4+\dot{H})$. Das Salz enthält also nur 1 Atom Wasser mehr, als das im vorigen Abschnitt beschriebene, aus dem es bereitet wurde.

Dasselbe Salz erhielt ich bei der Destillation des Sesquicarbonats mit dem gröfseren Wassergehalte,

$$(3\ddot{C}+2\dot{N}H^3+5\dot{H}.).$$

Auch bei dieser Destillation entwickelte sich viel Kohlensäuregas; 0,488 Grm. des sublimirten Salzes gaben 0,838 Grm. metallisches Platin; 0,643 Grm., mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, gaben 163,9 C.C. Kohlensäuregas; bei einem anderen Versuche erhielt ich aus 0,578 Grm. 150,8 C.C.

Dieſs entspricht 29,86 Proc. Ammoniak, 50,46 und 51,65 Proc. Kohlensäure. Das Salz enthielt also etwas mehr Kohlensäure, als das durch Destillation aus dem $\frac{5}{4}$tel kohlensauren Ammoniak erhaltene. — Die Destillation war hierbei so lange fortgesetzt worden, bis in der Retorte eine klare Flüssigkeit zurückblieb. Aus dieser krystallisirte beim Erkalten ein Salz, das indessen nicht untersucht wurde.

Digitized by Google

VII. Fünf-Viertel-kohlensaures Ammoniak mit dem gröfsten Wassergehalte.

Bei der Destillation des $\frac{5}{4}$tel kohlensauren Ammoniaks wurde dieselbe so lange fortgesetzt, bis in der Retorte eine klare Flüssigkeit zurückblieb, welche beim Erkalten erstarrte. Die Masse wurde zwischen Löschpapier so lange gepreſst, bis dieſs davon nicht mehr feucht wurde. Bei der Untersuchung zeigte sie sich ebenfalls als $\frac{5}{4}$tel kohlensaures Ammoniak, aber mit einem sehr grofsen Wassergehalte. 0,455 Grm. davon gaben 0,594 Grm. metallisches Platin. 0,524 Grm., mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, lieferten 101,403 C.C. Kohlensäuregas. Dieſs giebt folgende Zusammensetzung:

Ammoniak	22,70
Kohlensäure	38,31
Wasser	38,99
	100,00.

Bei einer anderen Untersuchung erhielt ich aus 0,480 Grm. 98,767 C.C. Kohlensäuregas, die 40,73 Proc. Kohlensäure entsprechen.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$5\dot{C} + 4\dot{N}H^3 + 12\dot{H}.$$

Nach dieser berechnet, ist die Zusammensetzung im Hundert:

Ammoniak	23,90
Kohlensäure	38,50
Wasser	37,60
	100,00.

Als Doppelsalz betrachtet, würde die Zusammensetzung des Salzes durch die Formel

$$3(\dot{C} + \dot{N}H^3) + (2\dot{C} + \dot{N}H^4) + 11\dot{H}$$

ausgedrückt. Will man in beiden Bestandtheilen das

Digitized by Google

Ammoniak als Ammoniumoxyd annehmen, so ist die Formel des Salzes: $3(\dot{C}+\dot{N}H^4)+(2\dot{C}+\dot{N}H^4)+8\dot{H}$.

Man sieht, dafs das $\frac{5}{4}$tel kohlensaure Ammoniak sich unter den verschiedensten Umständen bildet. Es kann daher nicht als eine Mengung von Carbonat und Bicarbonat betrachtet werden, sondern es scheint wie das Sesquicarbonat ein wirkliches Doppelsalz zu seyn.

VIII. Zweifach kohlensaures Ammoniak.

In den Lehrbüchern der Chemie wird angegeben, dafs das zweifach kohlensaure Ammoniak aus 1 Atom Ammoniak, 2 Atomen Kohlensäure und 2 Atomen Wasser bestehe. Dieſs ist richtig; es giebt indessen noch ein zweifach kohlensaures Ammoniak mit einem etwas gröfseren Wassergehalte, von welchem im folgenden Abschnitt geredet werden soll. Von letzterem ist in keinem Lehrbuche der Chemie die Rede; es ist indessen sehr wahrscheinlich, dafs es oft dargestellt worden ist, vielleicht öfter, als das Bicarbonat des Ammoniumoxyds mit einem Atom Wasser; nur scheint man es mit diesem verwechselt zu haben.

Ich habe bei meinen Untersuchungen das Salz $2\dot{C}+\dot{N}H^3+2\dot{H}$ auf verschiedene Weise erhalten, die ich hier anführen werde.

Krystallisirt in grofsen deutlichen Krystallen erhielt ich dieses Salz nur einmal, als ich eine Auflösung des neutralen kohlensauren Ammoniaks unter der Luftpumpe abdampfte. Es gelang mir später nicht, eine neue Menge solcher deutlicher Krystalle auf ähnliche Weise wieder zu erzeugen; aber die damals bereiteten bewahre ich noch auf, nachdem ich einen Theil davon analysirt habe. 1,281 Grm. derselben gaben 1,576 Grm. metallisches Platin, und 1,458 Grm., mit Chlorbaryumauflösung und Ammoniak behandelt, gaben 3,646 Grm. kohlensaurer Baryterde. Dieſs giebt folgende Zusammensetzung:

Digitized by Google

Ammoniak	21,39
Kohlensäure	56,09
Wasser	22,52
	100,00.

Diefs entspricht sehr gut der Formel $2\ddot{C}+\dot{N}H^3+2\dot{H}$, oder vielmehr $2\ddot{C}+\dot{N}H^4+\dot{H}$, nach welcher berechnet die Zusammensetzung im Hundert ist:

Ammoniak	21,60
Kohlensäure	55,72
Wasser	22,68
	100,00.

Diese Zusammensetzung ist genau entsprechend der des zweifach kohlensauren Kali's, das 1 Atom Wasser enthält ($2\ddot{C}+\dot{K}+\dot{H}$), da ein Atom Ammoniumoxyd ($\dot{N}H^4$) einem Atom Kali entspricht. Aber auch die Form der erhaltenen Krystalle des zweifach kohlensauren Ammoniaks ist ganz dieselbe, wie die des zweifach kohlensauren Kali's. Die Krystalle des letzteren sind nach Lévy [1]) 2- und 1-gliedrig. Sie bilden rhombische Prismen von 42° 10′, deren scharfe Seitenkanten gewöhnlich stark abgestumpft und an den Enden mit einer auf den Abstumpfungsflächen der scharfen Seitenkanten gerade aufgesetzten schiefen Endfläche begränzt sind. Die Neigung von dieser mit der Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkante beträgt 103° 41′. Parallel der scharfen Endfläche und der Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkanten sind die Krystalle sehr vollkommen spaltbar. — Die erhaltenen Krystalle des zweifach kohlensauren Ammoniaks haben dieselbe Form.

Ich habe dasselbe Salz auf andere Weise dargestellt, aber es stets nur als Pulver erhalten.

Wird eine vollkommen gesättigte Auflösung des käuflichen Sesquicarbonats über Schwefelsäure unter der

1) *Quat. Journ. of sc. XV p.* 286.

Digitized by Google

Luftpumpe abgedampft, und der Raum über der Auflösung durch starkes Pumpen so luftfrei wie möglich erhalten, so geräth sie bald in ein starkes Kochen und setzt ein schwerlösliches Salz ab. Wird dasselbe aus der Auflösung genommen, ehe dieselbe abgedampft worden ist, und schnell zwischen Löschpapier getrocknet, so zeigt es sich bei der Analyse als das Bicarbonat des Ammoniaks. 1,361 Grm. gaben 1,662 Grm. metallisches Platin, und 1,1135 Grm. vermittelst Chlorbaryumauflösung und Ammoniak 2,753 Grm. kohlensaurer Baryterde. Dieſs entspricht folgender Zusammensetzung:

Ammoniak	21,24
Kohlensäure	55,42
Wasser	23,34
	100,00.

Wird eine gesättigte Auflösung des Sesquicarbonats langsam über Schwefelsäure im luftleeren Raume abgedampft, und sorgt man dafür, dafs sie nicht durch zu starkes Pumpen ins Kochen kommt, so erhält man ein anderes Salz mit mehr Kohlensäure als im Bicarbonat, von dem in einem der folgenden Abschnitte die Rede seyn soll. Wendet man indessen statt der Schwefelsäure zum Absorbiren des Wassers Kalihydrat und gebrannte Kalkerde an, so erhält man eine krystallinische Masse, welche das Bicarbonat des Ammoniaks ist. 1,168 Grm. davon gaben 1,418 Grm. metallisches Platin, und 0,959 Grm. mit Chlorbaryumauflösung und Ammoniak 2,394 Grm. kohlensaurer Baryterde. Dieſs entspricht folgender Zusammensetzung:

Ammoniak	21,12
Kohlensäure	55,95
Wasser	22,93
	100,00.

0,643 Grm. des auf diese Weise bereiteten Salzes,

Digitized by Google

zu einer anderen Zeit erhalten, gaben vermittelst Chlorwasserstoffsäure 182,25 C.C. Kohlensäuregas, was 56,11 Proc. Kohlensäure im Salze entspricht.

Das Bicarbonat bildet sich ebenfalls, wenn statt des Kalihydrats und der gebrannten Kalkerde Chlorcalcium angewandt wird, und eine gesättigte Auflösung vom Sesquicarbonat im luftleeren Raume damit abgedampft wird. 0,632 Grm. vom erhaltenen Salze, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, gaben 179,67 C.C. Kohlensäuregas, was 56,28 Proc. Kohlensäure im Salze entspricht. — Das Chlorcalcium roch nach dem Versuche nicht nach Ammoniak, hatte aber kohlensaures Ammoniak aufgenommen, und setzte bei der Auflösung kohlensaure Kalkerde ab, während sich Chlorwasserstoff-Ammoniak auflöste.

Wenn die Krystalle des $\frac{2}{4}$tel kohlensauren Ammoniaks (von welchem in einem der folgenden Abschnitte geredet werden soll) im Wasser aufgelöst werden, und die Auflösung über Schwefelsäure im luftleeren Raume abgedampft wird, so erhält man Salzrinden vom Bicarbonat. 0,638 Grm. davon, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, gaben 180,576 C.C. Kohlensäuregas, oder 56,03 Proc. Kohlensäure.

In den Lehrbüchern der Chemie wird angegeben, dafs das gewöhnliche Sesquicarbonat, längere Zeit in Gefäfsen aufbewahrt, in denen es nicht ganz vollkommen gegen den Zutritt der Luft geschützt ist, allmälig in Bicarbonat übergeht. Diese Angabe hat ihre vollkommene Richtigkeit. Es verfliegt nach und nach das flüchtigere Carbonat, und das minder flüchtige Bicarbonat bleibt zurück. — Ich pulverte käufliches Sesquicarbonat und bewahrte es in einem trocknen Zimmer 5 Monate in einem Gefäfse auf, das mit Papier zugebunden war, welches mit einer Nadel etwas durchlöchert worden. Von Zeit zu Zeit wurde das Pulver umgeschüttelt. — 2,021 Grm. des Pulvers gaben 2,510 Grm. metallisches Platin, und 0,728 Grm.,

Digitized by Google

mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, 205,5 C.C. Kohlensäuregas. Diefs entspricht einer Zusammensetzung von:

Ammoniak	21,60
Kohlensäure	55,88
Wasser	22,52
	100,00.

Die Zusammensetzung des Bicarbonats des Ammoniumoxyds ist, wie auch die des Kalibicarbonats, ganz analog der des zweifach schwefelsauren Kali's und des zweifach schwefelsauren Ammoniumoxyds. Diese können bekanntlich als Doppelsalze von schwefelsaurem Kali- oder Ammoniumoxyd mit Schwefelsäurehydrat angesehen werden; eben so würde man jene für Doppelsalze von kohlensaurem Kali- und Ammoniumoxyd mit Kohlensäurehydrat halten können, wenn letzteres im isolirten Zustande bekannt wäre [1]).

Wenn man diese Ansicht durchführen könnte, und zugleich annehmen würde, dafs Kohlensäurehydrat und kohlensaures Ammoniak ($\ddot{C} + \dot{N}H^3$) sich einander ersetzen könnten, so würden einige Formeln der Doppelsalze sehr einfach ausfallen. Das neutrale wasserhaltige kohlensaure Ammoniak, das sich bei der Destillation des Sesquicarbonats und anderer Salze erzeugt, würde dadurch dem Bicarbonat analog werden, nur dafs das kohlensaure Ammoniak des ersteren im letzteren durch Kohlensäurehydrat ersetzt würde; beide wären dann mit kohlensaurem Ammoniumoxyd verbunden,

denn die Formel des Bicarbonats ist dann $\ddot{C}\dot{H} + \ddot{C}\dot{N}H^4$
und die des wasserhaltigen neutralen
kohlensauren Ammoniaks $\ddot{C}\dot{N}H^3 + \ddot{C}\dot{N}H^4$.

Das gewöhnliche Sesquicarbonat wäre dann eine Verbindung von kohlensaurem Ammoniumoxyd mit kohlen-

1) Es ist vielleicht möglich, dafs die von Thilorier dargestellte feste Kohlensäure ein Hydrat derselben sey.

saurem Ammoniak und Kohlensäurehydrat; überhaupt alle Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak können dann wie Verbindungen von kohlensaurem Ammoniumoxyd entweder mit Kohlensäurehydrat, oder mit kohlensaurem Ammoniak, oder mit beiden betrachtet werden; einige Salze würden aber noch überschüssiges Wasser enthalten. In einer dieser Abhandlung beigefügten tabellarischen Uebersicht sollen die Zusammensetzungen aller in dieser Abhandlung beschriebenen Salze auch in Formeln nach dieser Ansicht aufgeführt werden.

IX. Zweifach kohlensaures Ammoniak mit einem gröfsern Wassergehalte.

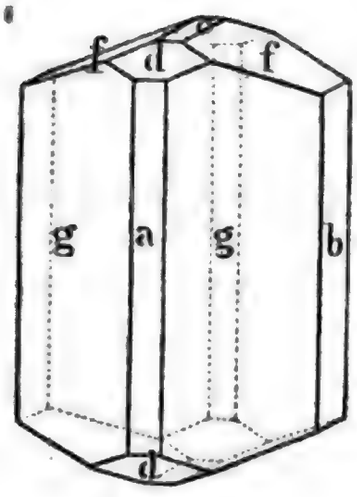
Wird käufliches Sesquicarbonat gepulvert mit so viel kochendem Wasser übergossen, als gerade nothwendig ist, um es aufzulösen, und wird das Glas, unmittelbar nachdem das Wasser hineingegossen, sorgfältig verschlossen, so dafs kein Kohlensäuregas, das sich heftig aus dem Sesquicarbonat durch das kochende Wasser entwickelt, wenn der Versuch in einem offenen Gefäfse angestellt wird, verloren gehen kann, und dasselbe wieder während des Erkaltens von der Auflösung absorbirt wird, so erzeugen sich von der Oberfläche aus beim Erkalten Krystalle von bedeutender Gröfse, die sich noch viele Tage hindurch vermehren. Je mehr kochendes Wasser zur Auflösung des Sesquicarbonats angewandt wurde, desto später erzeugen sie sich, aber desto gröfser und regelmäfsiger sind sie. Bei einer sehr concentrirten Auflösung erhält man sie unmittelbar nach dem Erkalten, aber oft sehr klein, und dadurch schwer erkennbar.

Die heftige Entwicklung des Kohlensäuregases hört sogleich auf, wenn das Glas verschlossen wird, da das Gas durch den Druck selbst von der Flüssigkeit absorbirt wird.

Die Krystalle dieses Salzes sind, nach der Unter-

su-

suchung meines Bruders, ein-und-ein-axig, und haben die in beistehender Figur abgebildete Form. Die Flächen *d* haben ohne die Flächen *a* und *c* die Gestalt von Rhomben, daher die Flächen *d*, *f*, *g* die Flächen dreier rhombischen Prismen sind, die die dreierlei Kanten eines und desselben Rhombenoctaëders abstumpfen; die Flächen *a*, *b*, *c* sind die Abstumpfungsflächen der dreierlei Ecken dieses Rhombenoctaëders.



Die Neigung

von	*g*	gegen	*g*	beträgt	112°	9′
-	*d*	-	*d*	-	118	33
-	*d*	-	*c*	-	149	$16\frac{1}{2}$
-	*d*	-	*a*	-	120	$43\frac{1}{2}$
-	*d*	-	*g*	-	115	5
-	*f*	-	*f*	-	136	25
-	*f*	-	*c*	-	158	$12\frac{1}{2}$
-	*f*	-	*b*	-	111	$47\frac{1}{2}$
-	*f*	-	*g*	-	101	56 [1]).

Die Flächen sind in der Regel sehr glatt und glänzend, und eignen sich zu genauen Messungen, nur die Fläche *c* ist gewöhnlich etwas gewölbt. Parallel den Flächen des verticalen Prisma *g* sind die Krystalle sehr vollkommen spaltbar; andere Spaltungsflächen als diese sind nicht beobachtet worden. Die Flächen des verticalen Prisma sind bei den verschiedenen Anschüssen bald grofs, bald klein; oft so klein, dafs sich die Flächen des obern und untern Endes berühren.

1) Nur die Neigungen von $g : g = 112^\circ\,9'$ und von $g : d = 115^\circ\,5'$ sind unmittelbare Resultate der Messung, die übrigen angeführten Winkel sind nach diesen berechnet, aber auch diese wurden gemessen, und die gemessenen und berechneten Winkel meistens nur um wenige Minuten von einander abweichend gefunden.

Digitized by Google

Gewifs hat man diese Krystalle schon früher erhalten; ich selbst habe sie schon vor mehreren Jahren von bedeutender Gröfse aus einer Auflösung einer bedeutenden Menge von Sesquicarbonat bekommen, zu welcher heifses Wasser angewandt wurde. Man scheint sie indessen immer für gewöhnliches Bicarbonat gehalten zu haben. Von diesem unterscheiden sie sich entschieden aber durch die Krystallform, und wie man sogleich sehen wird, auch durch die Zusammensetzung. Es ist indessen auch möglich, dafs man das Bicarbonat des Ammoniaks mit 2 Atomen Wasser, von dem im vorhergehenden Abschnitt die Rede war, nie krystallisirt erhalten hat, da ich bei aller angewandten Mühe, wie ich schon oben erwähnte, es nur einmal in sehr deutlichen Krystallen erzeugt habe, sonst nur als Pulver und Salzrinden, und dafs alles krystallisirte Bicarbonat, das man früher bekommen, das Bicarbonat mit einem gröfseren Wassergehalte gewesen sey; es scheint wenigstens die unvollkommene Beschreibung der Krystalle, wie sie Schrader [1]) und Andere gegeben haben, dafür zu sprechen, obgleich auf der anderen Seite die mir bekannten Analysen alle einen Gehalt von 55 bis 56 Proc. Kohlensäure im Bicarbonat angeben, welcher für das im vorigen Abschnitte beschriebene Salz pafst.

2,722 Grm. des Salzes gaben 3,179 Grm. metallisches Platin, und 3,406 Grm. von derselben Bereitung 890,66 C. C. Kohlensäuregas vermittelst Chlorwasserstoffsäure.

1,802 Grm. des Salzes gaben 2,043 Grm. metallisches Platin, und 1,116 Grm. von derselben Bereitung vermittelst Chlorbaryumauflösung und Ammoniak 2,630 Grm. kohlensaure Baryterde. — 0,764 Grm. von demselben Salze gaben 185,11 C. C. Kohlensäuregas vermittelst Chlorwasserstoffsäure.

Dieſs giebt folgende Zusammensetzungen:

1) Neues allgem. Journal der Chemie, Bd. II S. 582.

Digitized by Google

	I.	II.
Ammoniak	20,31	19,72
Kohlensäure	52,82	52,96 — 52,05
Wasser	26,87	27,32
	100,00.	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht der chemischen Formel $4\ddot{C}+2\dot{N}H^3+5\dot{H}$, oder vielmehr $4\ddot{C}+2\dot{N}H^4+3\dot{H}$, nach welcher berechnet dieselbe im Hundert folgende wäre:

Ammoniak	20,45
Kohlensäure	52,73
Wasser	26,82
	100,00.

Das Salz unterscheidet sich also vom anderen Bicarbonat nur dadurch, dafs es ein halbes Atom Wasser mehr enthält.

X. Zweifach kohlensaures Ammoniak mit dem gröfsten Wassergehalte.

Bei der Destillation des $\frac{5}{4}$tel kohlensauren Ammoniaks mit 5 At. Wasser, welches durch Destillation des $\frac{5}{4}$tel kohlensauren Salzes mit 4 At. Wasser erhalten worden war, erhielt ich ein Sublimat, das sich bei der Untersuchung als Bicarbonat mit einem noch gröfseren Wassergehalte erwies. 1,351 Grm. desselben gaben 1,408 Grm. metallisches Platin; 0,681 Grm. vermittelst Chlorwasserstoffsäure 174,3 C.C., und 0,512 Grm. bei einem anderen Versuche 131,55 C.C. Kohlensäure. Dieſs giebt folgende Zusammensetzung:

Ammoniak	18,12
Kohlensäure	50,67 — 50,86
Wasser	31,21
	100,00.

Digitized by Google

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel: $2\dot{C}+\dot{N}H^3+3\dot{H}$, oder vielmehr $2\dot{C}+\dot{N}\dot{H}^4+2\dot{H}$, nach welcher berechnet, das Salz im Hundert zusammengesetzt wäre aus:

Ammoniak	19,41
Kohlensäure	50,05
Wasser	30,54
	100,00.

Da dieses Salz nur in kleiner Menge dargestellt wurde, so müfste eigentlich die Darstellung desselben in gröfserer Menge wiederholt werden. Ich habe indessen geglaubt, diese Versuche hier anführen zu müssen, um zu zeigen, dafs das Bicarbonat, wie die übrigen Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak, fähig ist, sich mit sehr verschiedenen Antheilen von Wasser zu verbinden.

XI. Sieben-Viertel kohlensaures Ammoniak.

Dieses Salz wurde durch Destillation des Bicarbonats mit einem gröfseren Wassergehalte, $4\dot{C}+2\dot{N}H^4+3\dot{H}$, erhalten, wobei wiederum eine Entwicklung von Kohlensäuregas, und überhaupt ähnliche Erscheinungen stattfanden, wie bei der Destillation des Sesquicarbonats. 0,923 Grm. des sublimirten Salzes gaben 1,030 Grm. metallisches Platin; 0,602 Grm. lieferten 148,7 C.C., und 0,545 Grm. 131,32 C.C. Kohlensäuregas. Daraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

Ammoniak	19,41
Kohlensäure	47,70 — 48,90
Wasser	32,89
	100,00.

Dieſs entspricht am meisten der chemischen Formel $7\dot{C}+4\dot{N}H^3+12\dot{H}$, oder vielmehr $7\dot{C}+4\dot{N}\dot{H}^4+8\dot{H}$.

Digitized by Google

Wird die Zusammensetzung nach dieser berechnet, so erhält man im Hundert:

Ammoniak	20,71
Kohlensäure	46,71
Wasser	32,58
	100,00.

Die Darstellung dieses Salzes verdient, wie die des Bicarbonats mit dem gröfsten Wassergehalte, wiederholt zu werden, denn die Untersuchungen mit diesen beiden Salzen waren die letzten, welche ich überhaupt über die Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak anstellte. Sie geschahen zu einer Zeit, als ich schon beschlossen hatte, diese Untersuchungen abzubrechen.

Ich habe indessen dieses Salzes deshalb besonders Erwähnung gethan, weil, wenn man es sich als ein Doppelsalz denkt, in welchem das wasserfreie neutrale Carbonat den einen Bestandtheil ausmacht, man gezwungen ist, den anderen Bestandtheil des Doppelsalzes als eine Verbindung anzunehmen, die aus vier Atomen Kohlensäure und einem Atome Ammoniak oder Ammoniumoxyd zusammengesetzt ist, eine Verbindung, die im isolirten Zustande noch nicht dargestellt worden ist. Nach dieser Ansicht würde die Zusammensetzung des Salzes durch die Formel $3(\ddot{C}+\dot{N}H^3)+(4\ddot{C}+\dot{N}H^3+12\dot{H})$, oder vielmehr $3(\ddot{C}+\dot{N}H^3)+(4\ddot{C}+\dot{N}H^4+11\dot{H})$, oder $3(\ddot{C}+\dot{N}\dot{H}^4)+(4\ddot{C}+\dot{N}H^4+8\dot{H})$ ausgedrückt werden.

XII. Neun-Viertel kohlensaures Ammoniak.

Wird eine Auflösung von gewöhnlichem Sesquicarbonat über Schwefelsäure im luftleeren Raume abgedampft, und dabei ein zu starkes Pumpen vermieden, so dafs die Auflösung nie ins Kochen kommt, so erhält man kleine Krystalle, die man nach ihrer Entstehung der Ein-

Digitized by Google

wirkung der Schwefelsäure entziehen mufs, weil sie sonst verwittern und in gewöhnliches Bicarbonat übergehen.

1,507 Grm. dieser Krystalle gaben 1,657 Grm. Platin, und 1,176 Grm. Krystalle von derselben Bereitung vermittelst Chlorbaryumauflösung und Ammoniak 2,929 Grm. kohlensaurer Baryterde. Diefs giebt folgende Zusammensetzung:

Ammoniak	19,12
Kohlensäure	55,83
Wasser	25,05
	100,00.

Diefs entspricht der chemischen Formel $9\dot{C}+4\dot{N}H^3+10\dot{H}$, oder $9\dot{C}+4\dot{N}H^4+6\dot{H}$. Nach dieser berechnet, ist die Zusammensetzung im Hundert:

Ammoniak	19,19
Kohlensäure	55,65
Wasser	25,16
	100,00.

0,866 Grm. ausgezeichneter Krystalle von einer anderen Bereitung gaben 0,920 Grm. metallisches Platin, was 18,47 Proc. Ammoniak im Salze entspricht.

Es ist nöthig, zur Analyse in Krystallen von einer und derselben Bereitung die Mengen von Ammoniak und Kohlensäure zu bestimmen. Ich untersuchte durchsichtige Krystallrinden von einer anderen Bereitung nur auf Kohlensäure, weil ich nur eine geringe Menge davon im reinen Zustande erhielt; 0,664 Grm. davon gaben 192,29 C. C. Kohlensäuregas vermittelst Chlorwasserstoffsäure, was 57,33 Proc. Kohlensäure entspricht. Vielleicht konnten diese Rinden $\frac{3}{4}$tel kohlensaures Ammoniak mit einem anderen Wassergehalte gewesen seyn; denn nimmt man in dem Salze statt 10 nur 9 Atome Wasser an, was in der That ein mehr wahrscheinlicher Wassergehalt ist, so enthält dasselbe im Hundert:

Digitized by Google

Ammoniak	19,68
Kohlensäure	57,09
Wasser	23,23
	100,00.

Das $\frac{3}{4}$tel kohlensaure Ammoniak entsteht nur durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine Auflösung des Sesquicarbonats. Indem sich dasselbe in Bicarbonat durch Verlust von neutralem kohlensauren Ammoniak verwandelt, wird von letzterem nur das Ammoniak von der Schwefelsäure aufgenommen, deren Oberfläche sich mit einer starken Efflorescenz von schwefelsaurem Ammoniumoxyd bedeckt, während die Kohlensäure sich nach und nach mit dem Bicarbonate verbindet. Bei zu raschem Pumpen bildet sich unter den angeführten Umständen aus dem Sesquicarbonat nur Bicarbonat, weil dann die ausgeschiedene Kohlensäure zu rasch entfernt wird. Auch bei der Anwendung von Kalihydrat, Kalkerde und auch von Chlorcalcium statt der Schwefelsäure wird nur Bicarbonat erzeugt; das Chlorcalcium absorbirt das kohlensaure Ammoniak, und kann es, selbst in grofser Menge angewandt, nicht zersetzen, obgleich das reine Ammoniak sich leicht und in grofser Menge mit dem Chlorcalcium verbindet.

Das $\frac{3}{4}$tel kohlensaure Ammoniak enthält den Theil der Kohlensäure, den es mehr als das Bicarbonat enthält, nur schwach gebunden. Nur wenn das Salz sich in Krystallen ausgeschieden hat, widersteht es wenigstens einer schnellen Zersetzung. Doch auch im festen Zustande verliert es den letzten Antheil Kohlensäure, und verwittert leicht zu Bicarbonat, weshalb man die Krystalle, wenn sie sich unter der Luftpumpe gebildet haben, nicht unnöthiger Weise lange unter derselben stehen lassen mufs. Aber auch selbst an der Luft, und selbst auch in verschlossenen Gefäfsen, in welchen man das Salz aufbewahren will, verwittert es und geht in Bicarbonat über.

Digitized by Google

Die Bildung dieses Salzes mifsglückt übrigens, ungeachtet aller Vorsicht, sehr oft, und ist mir nur sehr selten gelungen. Sie scheint von der Concentration der Auflösung, und von der nicht zu raschen, aber auch nicht zu langsamen Verdampfung unter der Luftpumpe abhängig zu seyn. Läfst man eine gesättigte Auflösung des Sesquicarbonats über Schwefelsäure abdampfen, ohne beides in den luftleeren Raum zu bringen, so verflüchtigt sich bei der langsamen Verdampfung des Wassers auch alles kohlensaure Salz, so dafs man gar keinen Rückstand erhält.

Will man das $\frac{9}{4}$tel kohlensaure Ammoniak als ein zusammengesetztes Salz ansehen, so ist man gezwungen, darin neben Carbonat, Bicarbonat und das, auch im $\frac{7}{4}$tel kohlensauren Ammoniak enthaltene Quadricarbonat anzunehmen, und die sehr zusammengesetzte Formel der Verbindung wäre $(\ddot{C}+\dot{N}H^3)+(4\ddot{C}+2\dot{N}H^4)+(4\ddot{C}+\dot{N}H^4)+7\dot{H}$ (oder $6\dot{H}$, wenn 9 Atome Wasser im Salze enthalten wären).

Man sieht wohl leicht ein, dafs die Zahl der Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak leicht noch hätte vermehrt werden können, wenn ich die Untersuchungen über diesen Gegenstand hätte weiter fortsetzen wollen. Denn die Destillation der verschiedenen Arten des Bicarbonats, des $\frac{7}{4}$tel und der verschiedenen Arten des $\frac{5}{4}$tel kohlensauren Ammoniaks bringen gewifs neue Doppelsalze hervor, welche man sich aus Carbonat, vereinigt mit Bicarbonat und Quadricarbonat, denken kann. Ich habe indessen geglaubt, nachdem ich mich begnügt hatte, die Möglichkeit der Existenz dieser bedeutenden Menge von Doppelsalzen gezeigt zu haben, die Untersuchungen über diesen Gegenstand abbrechen zu müssen.

Unter den Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak ist es nur das $\frac{9}{4}$tel kohlensaure Salz, welches

Digitized by Google

(Zu Seite

		aus was- und Qua-	Die Salze als Verbindungen von neutralem kohlensauren Ammoniumoxyd mit kohlensaurem Ammoniak und Kohlensäurehydrat gedacht.
I.	Neutr lens		
II.	Neutr lens		$\ddot{C}\dot{N}H^4+\ddot{C}\dot{N}H^3$
III.	$\frac{3}{4}$tel k	$+3\dot{H}$	$3\ddot{C}\dot{N}H^4+\ddot{C}\dot{N}H^3+\ddot{C}\dot{H}$
IV.	$\frac{3}{4}$tel k mit ser	$+4\dot{H}$	$4\ddot{C}\dot{N}H^4+\ddot{C}\dot{H}$
V.	$\frac{3}{4}$tel k mit geh	$+11\dot{H}$	$4\ddot{C}\dot{N}H^4+\ddot{C}\dot{H}+7\dot{H}$
VI.	Ande Am	$+\dot{H}$	$\ddot{C}\dot{N}H^4+\ddot{C}\dot{N}H^3+\ddot{C}\dot{H}$
VII.	Ande Am fse	$+4\dot{H}$	$2\ddot{C}\dot{N}H^4+\ddot{C}\dot{H}+2\dot{H}$
VIII.	$\frac{7}{4}$tel	$+11\dot{H}$	$4\ddot{C}\dot{N}H^4+3\ddot{C}\dot{H}+5\dot{H}$
IX.	Zweif mo	$+\dot{H}$	$\ddot{C}\dot{N}H^4+\ddot{C}\dot{H}$
X.	Zweif mo ren	$+3\dot{H}$	$2\ddot{C}\dot{N}H^4+2\ddot{C}\dot{H}+\dot{H}$
XI.	Zweif mo W	$+2\dot{H}$	$\ddot{C}\dot{N}H^4+\ddot{C}\dot{H}+\dot{H}$
XII.	$\frac{3}{4}$tel $\dot{H}^4$	$+7\dot{H}$	$4\ddot{C}\dot{N}H^4+5\ddot{C}\dot{H}+\dot{H}$

Digitized by Google

einen Theil der Kohlensäure im festen Zustande verliert. Die übrigen Verbindungen erleiden dagegen bei gewöhnlicher Temperatur eine umgekehrte Zersetzung. Sie haben eine Neigung, theils Ammoniak, theils wasserfreies Carbonat, das vollkommen denselben Geruch, wie das reine Ammoniak hat, zu entwickeln. Wenn daher auch die sauren Salze, frisch bereitet, nicht nach Ammoniak riechen, so ist diefs doch der Fall, wenn sie einige Zeit in einem gut verschlossenen Gefäfse gelegen haben, und dieses geöffnet wird. Auch das Bicarbonat macht davon keine Ausnahme, und diefs scheint vielleicht anzudeuten, dafs es eine Neigung hat, sich in $\frac{2}{4}$tel kohlensaures Salz zu verwandeln. Auch die Auflösung der kohlensauren Ammoniaksalze besitzt die Neigung, bei gewöhnlicher Temperatur nach Ammoniak zu riechen.

Bei erhöhter Temperatur hingegen entwickeln sowohl die Auflösungen der kohlensauren Ammoniaksalze, als auch sie selbst, das Carbonat natürlich ausgenommen, Kohlensäure. Die Auflösungen sämmtlicher Ammoniaksalze werden durch's Kochen in neutrales Salz verwandelt, und die festen Salze verlieren einen Theil der Säure und geben zum Theil neutrales, zum Theil ein minder saures Salz.

Ich halte es für zweckmäfsig, am Ende dieser Abhandlung die chemischen Formeln der in derselben untersuchten Verbindungen nach den verschiedenen Ansichten, welche man über ihre Zusammensetzung sich bilden kann, tabellarisch aufzuführen, damit sie leicht mit einander verglichen werden können.

Digitized by Google

Es sey mir erlaubt, noch einige Bemerkungen über die chemischen Formeln in der letzten Spalte zu machen. Denkt man sich die verschiedenen Salze der Kohlensäure und des Ammoniaks als Verbindungen von kohlensaurem Ammoniumoxyd mit kohlensaurem Ammoniak und Kohlensäurehydrat, so enthalten einige der Salze noch überschüssiges Wasser. Es ist dieſs bei dem 5ten, 7ten, 8ten, 10ten, 11ten und dem 12ten der Fall, doch ist es möglich, daſs, wie früher angedeutet wurde, das letztere Salz mit einem Atom Wasser weniger dargestellt werden könnte, und dann würde dasselbe nicht zu dieser Abtheilung gehören. Ich bin geneigt, dieses Wasser für wirkliches Krystallwasser zu halten; ich habe indessen keine Versuche darüber angestellt, ob es aus den Salzen entfernt werden könnte, ohne daſs sonst die Zusammensetzung derselben dadurch verändert würde. — Was nun die Ansicht betrifft, daſs kohlensaures Ammoniumoxyd theils mit kohlensaurem Ammoniak, theils mit Kohlensäurehydrat, theils mit beiden zusammen in den beschriebenen Salzen verbunden sey, so gründet sich dieselbe auf eine Hypothese, auf welche ich übrigens wenig Werth lege, und welche auch noch bestätigender Thatsachen bedarf, um angenommen zu werden. In einer Abhandlung, die ich schon vor längerer Zeit in diesen Annalen bekannt machte [1]), suchte ich zu zeigen, daſs Ammoniak in sehr vielen Salzen eine ganz ähnliche Rolle wie das Krystallwasser in denselben spiele, und daſs es dasselbe gleichsam ersetzen könne. Es könnte daher möglich seyn, daſs Wasser, wenn es auch nicht als Krystallwasser vorhanden wäre, und Ammoniak, beide mit Kohlensäure verbunden, Körper bilden, die sich ebenfalls ersetzen können; es scheint dieſs wenigstens in den Verbindungen, welche diese Körper mit dem kohlensauren Ammoniumoxyd bilden, der Fall zu seyn. Nimmt man

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XX S. 163.

Digitized by Google

diese Ansicht an, so würden mehrere der beschriebenen ammoniakalischen Salze, namentlich, wie dieſs schon oben bemerkt wurde, das wasserhaltige neutrale Carbonat und das Bicarbonat eine gleiche Zusammensetzung haben.

Bemerkung zu S. 380. Nach einer späteren Mittheilung des Hrn. Bauer verhält sich die künstlich dargestellte Verbindung von kohlensaurem Natron und kohlensaurer Kalkerde gegen Wasser wie der in der Natur vorkommende Gay-Lussit.

II. *Ueber die Constitution der Zuckersäure; von H. Heſs.*

(Mitgetheilt aus dem V. Bande des Bulletin der St. Petersb. Academie.)

Ich habe die Ehre gehabt, der Academie eine Abhandlung über die Zusammensetzung der Zuckersäure zu überreichen. Ich glaubte darin bewiesen zu haben, daſs die Zusammensetzung des sauren Kalisalzes durch die Formel $\dot{K}, C^6 H^8 O^7 + \dot{H}, C^6 H^8 O^7$ ausgedrückt sey [1]).

Gleich nach ihrem Erscheinen wurden meine Versuche im Laboratorium des Herrn Liebig von Herrn Thaulow wiederholt. Er fand für das Kalisalz dasselbe Resultat als ich, analysirte überdieſs aber auch die Salze von Zink und Ammoniak. — Diese beiden letzten waren von Hrn. Guérin-Varry bereitet worden, und da das Resultat abermals vollkommen mit dem meinigen stimmte, so folgte daraus, daſs wir dieselbe Säure untersucht hatten und daſs sich Hr. Guérin-Varry nur bei Anstellung der Analysen geirrt hatte.

Herr Thaulow blieb aber dabei nicht stehen. Eine neue Ansicht über die Zusammensetzung der organischen

1) Annalen, Bd. XXXXII S. 347.

Digitized by Google

Säuren war erschienen. Hr. Thaulow suchte sie auf die Zusammensetzung der Zuckersäure anzuwenden, und fand in ihren Salzen eine besondere Bestätigung der neuen Theorie [1]). Nach dieser Theorie erfordert die Zuckersäure 5 Atome Basen zu ihrer Sättigung. In der wasserhaltigen Säure sind es 5 Atome Wasser, welche in den Salzen ganz oder zum Theil durch Metalloxyde ersetzt werden können und eine Reihe nach folgenden Typen bilden:

Zuckersäure $C^{12}H^{10}O^{11}+5Aq$

Salze: einatomig $C^{12}H^{10}O^{11}+4Aq+\dot{R}$ (Metalloxyd)

zweiatom. $C^{12}H^{10}O^{11}+3Aq+2\dot{R}$

dreiatom. $C^{12}H^{10}O^{11}+2Aq+3\dot{R}$

vieratom. $C^{12}H^{10}O^{11}+Aq+4\dot{R}$

fünfatom. $C^{12}H^{10}O^{11}+5\dot{R}$.

Diese Substitution der Elemente des Wassers durch eine äquivalente Anzahl Oxyd-Atome ist einer der wesentlichen Punkte der neuen Theorie. Nach der alten Ansicht existirt dieser Austausch nur für das Hydratwasser; weiter kann sich die Säure wohl mit einer neuen Quantität Metalloxyd zu einem basischen Salze verbinden, aber ohne dafs mehr Wasser ausgetrieben würde, d. h., dafs, wenn einmal alles Hydratwasser weg ist, das Verhältnifs zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff dasselbe bleibt, mit was für einer Quantität Metalloxyd sich die Säure auch verbinden möge. Es ist also nicht möglich, beide Theorien zu vereinigen, da sie verschiedene Thatsachen voraussetzen. Unter diesem Gesichtspunkte will ich also Hrn. Thaulow's Arbeit zuerst beleuchten. In der Reihe der Formeln, welche seine Ansicht ausdrücken, setzen die drei ersten, nach beiden Theorien, vollkommen dieselben Thatsachen voraus; es sind also blofs zwei verschiedene Auslegungen, wie man aus dem folgenden Vergleiche ersieht:

1) Diese Annalen, Bd. XXXXIV S. 497.

Digitized by Google

Neue Formel.		Alte Formel.
$C^{12}H^{10}O^{11}+5\dot{H}$	$=2.(C^6H^8O^7+\dot{H})$	
$C^{12}H^{10}O^{11}+4\dot{H}+\dot{R}$	$=\dot{R},C^6H^8O^7+\dot{H}C^6H^8O^7$	
$C^{12}H^{10}O^{11}+3\dot{H}+2\dot{R}$	$=2.(\dot{R},C^6H^8O^7)$.	

Es ist also unter den drei übrigen Formeln, dafs man die Beweise für die neue Ansicht suchen mufs. Aber die eine von ihnen $C^{12}H^{10}O^{11}+4\dot{R}+Aq$ ist nur vorausgesetzt, und Hr. Thaulow führt kein Salz an, das diese Zusammensetzung hätte.

Was die Formel $C^{12}H^{10}O^{11}+3\dot{R}+2Aq$ betrifft, so glaubt Hr. Thaulow solche in dem von Hrn. Erdmann analysirten Salze zu finden. Es ist aber hinreichend, die berechneten mit den erhaltenen Zahlen zusammenzuhalten, um sich von der Grundlosigkeit dieser Behauptung zu überzeugen.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	15,67	13,69
Wasserstoff	1,34	1,24
Sauerstoff	18,52	21,95
Bleioxyd	64,47	63,47
	100,00	100,00.

Es bleibt also aus der ganzen Reihe nur das fünfatomige Salz, welches für Hrn. Thaulow's Ansicht spricht. Es ist offenbar, dafs es dieses Salz war, welches zum Ausgangspunkt gedient hat. Wollen wir also vor Allem den Grad des Zutrauens untersuchen, den Hrn. Thaulow's Arbeit verdient.

Am Ende seiner Abhandlung sagt uns der Verfasser, es bleibe ihm, um die Zuckersäure vollständig zu charakterisiren, nur noch übrig, die Reactionen derselben anzuführen, und er sagt uns unter Anderem: Wird eine Auflösung (des sauren Kalisalzes) mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so wird das Silberoxyd nach und nach reducirt; beim Erhitzen geschieht dieſs sogleich. — Das

Digitized by Google

ist gerade die Reaction, welche ich als einen entschiedenen Beweis der Unreinheit des Salzes ansehe! *Das saure zuckersaure Kali schlägt die Silberauflösung nicht nieder, selbst nach ziemlich anhaltendem Kochen.* Ich wiederholte diese Prüfung mit demselben Salze, welches zu meinen Analysen gedient hatte.

Hrn. Thaulow's Salz war also unrein. Es ist aber auch natürlich, da er unter den verschiedenen Bereitungsarten gerade der schlechtesten den Vorzug giebt. Die Methode, deren ich mich bedient hatte, bestand darin, dafs ich das rohe Kalisalz durch wiederholte Krystallisationen reinigte. Da das Salz in der Hitze viel leichter löslich ist, als in der Kälte, so geht die Arbeit rasch von Statten, und drei Tage waren mir hinreichend, um aus dem Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf 6 Pfund Zucker ein vollkommen reines Salz zu erhalten. Die rohe Lauge enthält, aufser Kleesäure und Ameisensäure, einen braunen Stoff, der dem Salze am hartnäckigsten anhängt, so, dafs, wenn das Salz sich an der Luft nicht mehr bräunt, es auch vollkommen rein ist.

Da Hr. Thaulow uns in seiner Abhandlung sagt, dafs er verschiedene Methoden der Bereitung versucht habe, so will ich einstweilen voraussetzen, dafs er sich nur zu den angeführten Reactionen eines unreinen Salzes bedient habe, es bleibt auch dann noch die Richtigkeit seiner Analysen zu prüfen übrig. Nach der neuen Theorie bleibt die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs und Sauerstoffs constant, und nur der Wasserstoff variirt, je nachdem mehr oder weniger davon durch ein Metall ersetzt wird. Da überdiefs diese Theorie die Existenz der basischen Salze nicht ausschliefst, so ist klar, dafs der Wasserstoff mit aller Strenge bestimmt werden mufste. Vergleichen wir jetzt die Zahlen.

Digitized by Google

Salz.	H gefund.	H berechn.	Uebersch.	Werth v. H.
$\dot{K}+2(C^6H^8O^7)+\dot{H}$	3,78	3,6	0,18	0,20
$\dot{Zn}+C^6H^8O^7$	3,06	2,92	0,14	0,18
$\dot{N}H^3+2(C^6H^8O^7+\dot{H})$	5,82	5,68	0,14	0,21.

Der beständige Ueberschufs von 0,14 hängt entweder von der Manipulation, oder von der Methode ab, und da man voraussetzen mufs, dafs sich Hr. Thaulow bei der Wiederholung fremder Arbeiten die gröfste Genauigkeit zu erreichen Mühe gab, so mufs dieser Ueberschufs, dessen er sich nicht entschlagen konnte, sich auch in der Analyse des Bleisalzes wiederfinden; defsungeachtet berechnet Hr. Thaulow seine Formel nach der Zahl, wie solche die Analyse gegeben hat. Aber der ganze Wasserstoff des Bleisalzes beläuft sich auf 0,7 Proc., wovon 0,14 gerade $\frac{1}{5}$ ausmacht. Aber die Zahl 0,7 entspricht 10 Atomen Wasserstoff, und wir sehen daraus, dafs es noch bei weitem nicht bewiesen sey, dafs das Salz wirklich 10 Atome enthält; enthält es mehr oder weniger, so fallen in beiden Fällen alle Folgerungen zusammen.

Ich kochte zuckersaures Kali mit einem Ueberschufs von Bleioxyd, wobei ich das schmelzende Salz, das sich im Anfange abgesetzt hatte, aus der Flüssigkeit entfernte. Die übrig bleibende Flüssigkeit wurde im Kochen bis zur Consistenz eines Teiges eingedickt und dann sorgfältig wieder mit Wasser ausgewaschen.

1,12 Salz gab 0,807 Bleioxyd = 72,05 Proc.

1,046 Salz gab Kohlensäure 0,424, Wasser 0,107.

Diefs giebt, den Kohlenstoff zu 12 Atomen angenommen, in 100 Theilen:

Kohlenstoff	11,20
Wasserstoff	1,13
Sauerstoff	15,62
Bleioxyd	72,05
	100,00.

Digitized by Google

Aber

$C^6 : H^8 = 11{,}2 : 1{,}21$

erhalten	1,13
Unterschied	0,08.

Da dieser Versuch den Thaulow'schen nicht bestätigt, so kochte ich diefs Salz mit einem neuen Ueberschufs von essigsaurem Bleioxyd.

3,634 Salz gaben 2,786 Bleioxyd = 76,66 Proc.

Das Thaulow'sche Salz enthielt 76,99 Bleioxyd. Da der Verfasser aber weder die Quantität des anzuwendenden essigsauren Bleioxyds, noch die Temperatur, noch die nöthige Zeit angiebt, so ist es schwer, ein ganz gleiches Product zu erhalten. Eine neu bereitete Portion gab mir auf 2,763 Salz 2,214 Bleioxyd = 80,13 Proc.

4,586 dieses Salzes gaben Kohlensäure 1,516, Wasser 0,254.

Kohlenstoff (C^{12})	9,14
Wasserstoff	0,615
Sauerstoff	10,115
Bleioxyd	80,130
	100,000.

Aber $C^{12} : H^{10} = 9{,}14 : 0{,}621$.

Man kann also über das Verschwinden einer gewissen Quantität Wasserstoff nicht im Zweifel seyn. Gehört aber das so gebildete Salz noch der Zuckersäure an? Dieses mufste nothwendiger Weise bewiesen werden, und dazu war es nöthig, die Säure wieder frei zu machen und in ihr alle früheren Eigenschaften nachzuweisen.

Ich zersetzte das Thaulow'sche Salz durch Schwefelwasserstoff, filtrirte und verjagte den Ueberschufs des Gases durch Kochen. Die so erhaltene Säure, mit der nöthigen Quantität Kali versetzt, um das saure Salz zu bilden, gab nach dem Abdampfen eine nicht krystallisi-

Digitized by Google

sirende, gummiähnliche Masse. Das Salz wurde wieder aufgelöst und durch essigsaures Blei niedergeschlagen. 2,732 Th., bei 100° getrocknet, gaben: 2,433 $\dot{Pb}$ = 89,05 Procent.

I. 6,934 Salz gaben:

Kohlensäure	1,154	Kohlenstoff	41,98
Wasser	0,305	Wasserstoff	4,45
		Sauerstoff	53,57
			100,00.

II. 3,326, enthaltend an Säure 0,364, gaben:

Kohlensäure	0,565	Kohlenstoff	42,91
Wasser	0,147	Wasserstoff	4,48
		Sauerstoff	52,61
			100,00.

Berechnet.

C^{12}	41,37	und	C^{12}	43,32
H^{16}	4,50		H^{16}	4,71
O^{12}	54,13		O^{11}	51,97
	100,00			100,00.

Diese Zahlen drücken nicht mehr die Zusammensetzung der Zuckersäure aus. Da ich aber voraussetzte, dafs das Kochen der Flüssigkeit dazu beitrage, die Säure wieder zu erzeugen, so zersetzte ich eine neue Portion Thaulow'schen Salzes durch Schwefelwasserstoff. Das angewandte Salz hatte folgende Zusammensetzung. Es enthielt 79,53 Proc. Bleioxyd, und 5,092 Grm. gaben:

Kohlensäure	1,572	Kohlenstoff	44,613
Wasser	0,255	Wasserstoff	2,907
		Sauerstoff	52,480
			100,000.

Es ist zu beachten, dafs der Wasserstoff um etwas geringer ausgefallen ist, als es die Formel verlangt.

Digitized by Google

Die durch Schwefelwasserstoff frei gemachte Säure wurde mit Zinkoxyd gekocht. Durch Abdampfen erhielt ich Krystalle und eine nicht krystallisirende Mutterlauge.

0,818 Th. Krystalle, bei 100° getrocknet, gaben 0,236 = 28,85 Proc. Zinkoxyd. 2,413 Salz gaben Kohlensäure 2,24, Wasser 0,686.

			Berechnet.
Kohlenstoff	25,66	C^6	26,79
Wasserstoff	3,15	C^8	2,92
Sauerstoff	42,34	O^7	40,99
Zinkoxyd	28,85	Zn	29,30
	100,00		100,00.

Ich vermuthe, dafs das Salz nicht hinreichend lange getrocknet wurde, da es Krystallwasser enthält; auf jeden Fall ist es aber offenbar die Zusammensetzung der neutralen Zinksalze. Die vorher übrig gebliebene Mutterlauge wurde mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen; das erhaltene Salz enthielt 72,13 Proc. Bleioxyd, und 1,31 Th. gaben:

Kohlensäure	0,596	Kohlenstoff	11,16
Wasser	0,124	Wasserstoff	1,05
		Sauerstoff	15,66
		Bleioxyd	72,13
			100,00.

In diesem Salze sind aber 11,16 : 1,05 = C^{12} : 86,4. Aber 87,3 sind erst H^{14}; dann sind:

11,16 : 15,66 = C^{12} : 1287, was nicht voll 13 At. Sauerstoff ausmacht.

Aus diesen Versuchen folgt also, dafs die aus dem fünfatomigen Salz durch Schwefelwasserstoff ausgeschiedene Säure an sich nicht die Zusammensetzung der Zukkersäure habe.

Digitized by Google

Zweitens ist es sicher, dafs man nur schwer diejenige Zusammensetzung erhält, welche der Verfasser angegeben hat, — und daraus ziehe ich den Schlufs, dafs Hr. Thaulow nur diejenigen Versuche mitgetheilt habe, die seine Ansicht ausdrückten, nach dem bekannten Grundsatze, alles zu vermeiden, was Zweifel einflöfsen könne.

Um nun auf die eigentliche Frage, die Zusammensetzung der Zuckersäure, zurückzukommen, sey es mir erlaubt, um die Länge dieses Aufsatzes zu entschuldigen, den so tief und so klar denkenden Hrn. Graham anzuführen: *Indeed the graet question respecting the constitution of an oxygen-acid salt, is the pivot upon which the whole body of chemical theory turns at this moment* [1]).

Wir wollen hier drei Fragen beleuchten, nämlich:

1) Ist die Zuckersäure eine Wasserstoffsäure?
2) Ist die Säure eine polybasische?
3) Wie soll das darin enthaltene austauschbare Wasser betrachtet werden?

Was zuvörderst die Wasserstoffsäure anlangt, so ist es evident, dafs:

wenn die Zuckersäure wäre $C^{12}H^{10}O^{16}+5H^{2}$
das Bleisalz seyn würde $C^{12}H^{10}O^{16}+5Pb.$

Zersetzt man ein solches Salz durch Schwefelwasserstoff, so mufs man Schwefelblei und die ursprüngliche Säure erhalten; oder man erhielt $C^{12}H^{10}O^{16}$ und eine Entwicklung von Wasserstoffgas. Da man aber weder das eine, noch das andere erhält, so ist für diesen Fall die Ansicht der Wasserstoffsäure nicht passend.

Die zweite Frage betreffend, ob die Säure einbasisch oder mehrbasisch sey, ist zu bemerken, dafs wenn die Säure einbasisch ist, wir dann schreiben $C^{6}H^{8}O^{7}+\dot{H}$.

1) *Elements of Chemistry by* T. Graham. *Lond.* 1838. *p.* 179.

Digitized by Google

Ist sie aber mehrbasisch, so müssen wir die Formel wenigstens verdoppeln und $C^{12}H^{16}O^{14}+\dot{H}^2$ schreiben. Die bis jetzt studirten Salze entscheiden aber die Frage nicht, ob das Atom der Säure zu verdoppeln sey, denn das Zinksalz z. B. kann auf beide Weisen ausgedrückt werden. Das Kalisalz $\dot{K}, C^6H^9O^7+\dot{H}, C^6H^8O^7$ sehe ich als ein wahres Doppelsalz an, da das Wasser darin durch Kupferoxyd ersetzt werden kann, und man ein krystallisirbares Doppelsalz erhält. Fände man ein Salz wie $\dot{K}, C^6H^8O^7+\dot{N}a, C^6H^8O^7$, dann müfste das Atom verdoppelt werden; bis jetzt ist aber kein solches Salz bekannt. — Endlich wenn das fünfatomige Bleisalz auch eine bestimmte Zusammensetzung hätte, d. h. wenn der Austausch des Wassers bei einer ungeraden Zahl stehen bliebe und nicht weiter ginge, was auch noch zu beweisen wäre, dann ist abermals die Frage entschieden.

Endlich bleibt uns die letzte Frage zu beleuchten übrig: Was für eine Rolle spielt das austauschbare Wasser der Zuckersäure? — Nehmen wir die Zusammensetzung des Salzes $C^{12}H^{10}O^{11}+5\dot{P}b$ als bewiesen an, so fragt sich dann, ob die Säure richtig durch

$$C^{12}H^{10}O^{11}+5\dot{H}$$

ausgedrückt werde? Ich antworte: Nein. — In meiner ersten Abhandlung habe ich gezeigt, dafs wenn man das saure Kalisalz mit Bleioxyd kocht, dieses dann eine Säure $C^6H^8O^7$ enthält. — Diesen Versuch hat Hr. Thaulow sehr leicht genommen. Ich habe ihn mit einem grofsen Ueberschufs an Bleioxyd wiederholt. Die Flüssigkeit wurde nicht blofs neutral, sondern stark alkalisch, und dessen ungeachtet enthielt das Bleioxyd genau wieder $C^6H^8O^7$. Daraus folgt aber, dafs das Bleioxyd an sich nur zwei Atome Wasser auszutreiben vermochte, und da in dem Thaulow'schen Salze noch drei andere Atome Wasser ersetzt werden, *so kann dieſs nur kraft der Mitwirkung der Essigsäure geschehen.* Die Formel der

Digitized by Google

Säure ist dann nicht mehr $C^{12}H^{10}O^{11}+5\dot{H}$, sondern $C^{12}H^{10}O^{11},H^6O^3+2\dot{H}$. Es führt uns also die Erfahrung selbst zur Annahme, dafs das Wasser in dem gegenwärtigen Falle mit verschiedener Kraft zurückgehalten wird. Der Ausdruck *Basisches Wasser*, den Liebig gebraucht, reicht also nicht mehr hin. Vergebens würde man der Nothwendigkeit ausweichen wollen, die verschiedenen Grade oder Zustände des Wassers unterscheiden zu müssen. Ich lege also der Berücksichtigung der Sachverständigen folgende Zustände vor. Das Wasser findet sich:

1) Als Krystallwasser.
2) Als salinisches Wasser (Graham *T. I p.* 172).
3) Als basisches Wasser (kann durch eine Base, ohne andere Mitwirkung, ausgetrieben werden).
4) Als Constitutionswasser (Bestandwasser?), welches wesentlich zu der Zusammensetzung der Säure gehört; es kann nur durch kräftige Agentien, oder Wärme, oder doppelte Wahlverwandtschaft ausgetrieben werden.

Die Analysen geben, wie man es im Eingange zu dieser Abhandlung gesehen hat, für die Zuckersäure dieselbe Zusammensetzung wie für die Schleimsäure, $C^6H^8O^7$. Die Identität der Zusammensetzung wäre nur scheinbar, wenn man das Atom der Zuckersäure verdoppelte. — Aber von einer anderen Seite hat Liebig vorgeschlagen, das Atom der Schleimsäure zu verdoppeln, und führt als Grund an die Zusammensetzung der Pyroschleimsäure ($C^{10}H^6O^5$), die sich nur aus dem doppelten Atome ableiten läfst, was auch mir als das gültigste Argument erscheint, denn was die Existenz der Doppelsalze, deren er erwähnt, anlangt, so gestehe ich, keine zu kennen, und sogar daran zu zweifeln, dafs es welche gebe. — Ich habe einige Versuche in dieser Beziehung angestellt.

Digitized by Google

Die Zuckersäure bildet leicht Doppelsalze, z. B. mit Kupferoxyd; mit der Schleimsäure habe ich keine erhalten. Die Schleimsäure bildet mit Kali nur ein neutrales Salz $\dot{K}C^6H^8O^7$. Schlägt man die Auflösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silber nieder, so erhält man ein gelbes Salz $\dot{Ag}C^6H^8O^7$. Schlägt man nun die Auflösung der freien Säure nieder, so ist die Farbe des Salzes lichter, aber die Zusammensetzung dieselbe. Schlägt man, sey es die Auflösung des Kalisalzes, sey es die der freien Schleimsäure, durch essigsaures Bleioxyd nieder, so erhält man in beiden Fällen $\dot{Pb}+C^6H^8O^7+\dot{H}$. — Endlich behandelte ich diese Säure, so wie die Zuckersäure, durch langes Kochen und Eindampfen mit einem Ueberschufs an essigsaurem Blei. Das gut ausgewaschene Salz gab auf 1,06 Salz 0,544 $\dot{Pb}$ = 51,37 Proc.; aber $\dot{Pb}\bar{M}+\dot{H}$ giebt 51,35. Es ist also eine Eigenthümlichkeit des Bleisalzes, diefs eine Atom Wasser zu binden.

Ich füge noch hinzu, dafs sich bei der trockenen Destillation beide Säuren sichtlich verschieden verhalten, und schliefse mit der Vermuthung, dafs beide sich zu einander verhalten, wie etwa ungeglühte und geglühte Zirkonerde.

Digitized by Google

III. *Ueber die Bewegung des Wassers in engen cylindrischen Röhren;*

von G. Hagen,
Geheimen Ober - Baurathe in Berlin.

Nachdem de Prony und Eytelwein ihre Untersuchungen über die Bewegung des Wassers in Röhren und offenen Kanälen oder Flufsbetten [1]) bekannt gemacht haben, ist dieser Gegenstand in der neuesten Zeit nicht wieder in der Art bearbeitet worden, dafs die aufgestellte Theorie selbst, oder auch nur die aus den Beobachtungen hergeleiteten Constanten eine Aenderung erlitten hätten. Man betrachtete wahrscheinlich diese Gesetze, welche sich ziemlich genau an eine grofse Anzahl verschiedener Beobachtungen anschliefsen, als genugsam begründet. Nichtsdestoweniger lassen sich sowohl gegen die der Untersuchung zum Grunde liegenden Hypothesen, als auch gegen die gewählte Methode der Auffindung der Constanten, manche Zweifel erregen; wozu noch kommt, dafs einzelne Beobachtungen sich mit dieser Theorie nicht in Uebereinstimmung bringen lassen, und endlich ist durch die Versuche, die der Professor Gerstner schon im Jahre 1796 angestellt hatte (unter andern in diesem Journale Bd. V S. 160 mitgetheilt), der grofse Einfluſs der Temperatur auf die Beweglichkeit des Wassers nachgewiesen, welcher in den vorerwähnten hydraulischen Formeln ganz unberücksichtigt bleibt.

Diese Umstände dürften eine nochmalige Untersuchung des Gegenstandes rechtfertigen, und indem der

1) *Recherches physico-mathématiques sur la théorie des eaux courantes, par* R. Prony. *Paris* 1804. — Untersuchungen über die Bewegung des Wassers, von Eytelwein. In den Memoiren der Berliner Academie 1814 und 1815.

Digitized by Google

Einfluſs der Reibung, oder aller sonstigen Hindernisse, welche die Bewegung des Wassers verzögern, sich am deutlichsten bei engen Röhren zu erkennen giebt, so begann ich die Arbeit mit Versuchen, die mit solchen angestellt wurden. Der Apparat, der anfangs dem von Gerstner angewendeten sehr ähnlich war, wurde nach und nach, wie sich der Einfluſs mancher damit verbundenen Uebelstände deutlicher herausstellte, in der Art abgeändert, wie er nachfolgend beschrieben ist.

Ich theile die damit erhaltenen Resultate so weit vollständig mit, als sie sich auf den einfachsten Fall beziehen, das heiſst, so lange die Geschwindigkeit des gröſsten Theiles der Wasserfäden bedeutend kleiner ist, als die Geschwindigkeit, die der Druckhöhe entspricht. Es wird sich aus dem Folgenden ergeben, daſs eine wesentliche Aenderung der Gesetze eintreten muſs, sobald diese Gränze überschritten wird. — Damit es aber nicht etwa scheinen möchte, als ob ich willkürlich jede Beobachtungsreihe da abgebrochen habe, wo eine Abweichung von dem aufgefundenen Gesetze sich zu erkennen giebt, so mache ich noch auf eine wesentliche Aenderung der Erscheinung selbst beim Ueberschreiten dieser Gränze aufmerksam, die sich in allen diesen Beobachtungsreihen sehr deutlich markirte. Lieſs ich nämlich das Wasser frei in die Luft ausströmen, so bildete der Strahl bei kleineren Druckhöhen eine unveränderte Form, und er hatte in der Nähe der Röhre das Ansehen eines festen Glasstabes; sobald aber bei stärkerem Drucke die Geschwindigkeit die bezeichnete Gränze überstieg, so fing er an zu schwanken und der Ausfluſs geschah nicht mehr gleichförmig, sondern stoſsweise.

Den Apparat, dessen ich mich zuletzt zu den Versuchen bediente, stellt Fig. 1 Taf. IV dar. Den Haupttheil desselben bildet die messingene Durchflufsröhre *A*, die mit anderen ähnlichen von verschiedenem Durchmesser verwechselt werden konnte. Diese Röhren waren in

Digitized by Google

der Werkstatt eines hiesigen namhaften Künstlers über cylindrischen Stahldrähten gezogen. Mit dem einen Ende waren sie in einen aufrecht stehenden blechernen Cylinder *B* gekittet, der das Druckwasser enthielt. Dieser Cylinder hatte 4 Zoll Weite und 18 Zoll Höhe; er war auf einer starken messingenen Platte befestigt, die mit drei Fufsschrauben versehen war, wodurch dem Cylinder eine lothrechte Stellung bequem gegeben werden konnte. Zur Beobachtung des Wasserstandes im Cylinder dient ein leichter Maafsstab *C*, der auf einer messingenen Schale *D* befestigt ist, so dafs er auf dem Wasser im Cylinder schwimmt. Durch drei vortretende Bügel wird die Schale in der Mitte des Cylinders gehalten, und dadurch die unmittelbare Berührung derselben mit der Wand des Cylinders in der Höhe des Wasserspiegels vermieden. Der schwimmende Maafsstab ist in Pariser Linien eingetheilt, und die Ablesung, wobei die Zehntheile der Linien geschätzt werden, geschieht nach einem daneben befindlichen Zeiger; da letzterer jedoch den Maafsstab nicht unmittelbar berühren darf, so ist durch eine besondere Vorrichtung noch für die Vermeidung der Parallaxe beim Ablesen gesorgt.

Die Zuführung des Wassers in den Cylinder *B* erfolgt durch einen daran gelötheten halben Cylinder *E* von gleicher Höhe, der über dem Boden mit dem ersten durch eine weite Oeffnung in Verbindung steht. Zur Regulirung des Wasserzuflusses bediente ich mich eines schwimmenden Hebers. In dem Wasser-Reservoir *F* schwimmt nämlich ein blecherner Kasten *G*, der durch zwei senkrechte Drähte *H* geführt wird, damit er weder seine Stellung verändern, noch auch in der Wasseroberfläche irgendwo anstofsen kann. In einer Röhre, die vom Boden dieses Kastens ausgeht, ist mittelst eines durchbohrten Korkes ein gläserner Heber befestigt, der zur Regulirung des Wasserzuflusses an seiner Mündung einen Krahn trägt.

Digitized by Google

Die Durchflufsröhre *A* mündet an ihrem unteren Ende in einen blechernen Kasten *K*, bei dem eine niedrige Zwischenwand das Wasser nie unter die Mündung der Durchflufsröhre sinken läfst, und in diesen Kasten taucht die Kugel eines Reaumur'schen Thermometers ein, welche sonach die Temperatur des ausströmenden Wassers bezeichnet. Trotz der Zwischenwand in diesem Kasten, zeigen sich daselbst noch merkliche Verschiedenheiten in der Höhe des Wasserstandes, und diese wurden gemessen durch einen besonderen Apparat, Fig. 2 Taf. IV, von 8 Zoll Höhe, der im Wesentlichen in einem senkrechten Cylinder besteht, der mittelst einer Schraube gehoben und gesenkt werden kann, und der, aufser einem kleinen Maafsstabe, der in Fünftheile von Pariser Linien eingetheilt ist, eine abwärts gekehrte scharfe Stahlspitze trägt. Dieser Cylinder wird jedesmal so weit herabgeschroben, bis diese Spitze die Wasserfläche im Kasten berührt, worauf dann durch ein Mikroskop die Höhe des Cylinders am Maafsstabe abgelesen wird. Diese Vorrichtung hatte ich früher nicht angewendet, indem ich die Röhren in freier Luft münden liefs, doch zeigte sich dabei eine grofse Unregelmäfsigkeit, und der Mittelpunkt des Wasserausflusses sank bei kleinen Druckhöhen bedeutend unter den Mittelpunkt der Ausflufsmündung herab.

Das Verfahren beim Experimentiren war nun folgendes. Zuerst liefs ich das Wasser aus dem Cylinder *B*, indem derselbe keinen Zufluſs bekam, ausströmen, und beobachtete dann nach Intervallen von halben und ganzen Stunden den Maafsstab *C*, um mich zu überzeugen, dafs selbiger sich wirklich nicht mehr senkte. Es war aber durch Erhöhung des Kastens *K* dafür gesorgt, dafs die Schale *D* noch immer frei schwimmen konnte. Sodann wurde der Apparat Fig. 2, nachdem derselbe lothrecht aufgestellt worden war, eingerichtet, so dafs die Stahlspitze den Wasserspiegel berührte, und dadurch er-

Digitized by Google

gab sich eine Vergleichung zwischen den Maafsstäben an beiden Enden der Durchfluſsröhre. Bei den ferneren Beobachtungen wurde die Mehrhöhe des letzten Maafsstabes in Abzug, und die des Maafsstabes C in Zugang gestellt, um die jedesmalige Druckhöhe zu bestimmen. Durch Wiederholung dieser Vergleichung am Schlusse der Beobachtungsreihe ergab es sich, daſs diese Messung keine Unsicherheit von $\frac{1}{10}$ Linie zuliefs.

Hierauf wurde der Krahn am schwimmenden Heber geöffnet (von dem die einzelnen Wassertropfen bisher besonders abgeleitet waren), und nun muſste der Apparat mindestens eine halbe Stunde lang sich selbst überlassen bleiben, bevor der Abfluſs dem Zuflusse genau gleich geworden war, oder bevor der Maafsstab C eine constante Stellung eingenommen hatte. War dieses der Fall, so wurde die Stahlspitze wieder mit der jetzigen Wasserfläche im Kasten K in Berührung gebracht, und der damit verbundene Maafsstab, so wie auch das Thermometer abgelesen. Die Bestimmung der in einer Secunde ausfliefsenden Wassermenge geschah endlich, indem nach dem Schlage eines scharf klingenden Secundenzählers ein zuvor gewogenes leichtes Gefäfs unter die Ausfluſsrinne des Kastens K untergeschoben, und nach 20 bis 200 Secunden wieder fortgezogen und dann mit dem Inhalte gewogen wurde. Bei dreimaliger Anstellung dieser letzten Messung fanden sich gemeinhin nur so kleine Differenzen, daſs dieselben nicht leicht einem gröfseren Fehler in der Dauer des Zuflusses als von $\frac{1}{4}$ Secunde entsprachen. Vorkommende Aenderungen in der Temperatur des Wassers erzeugten jedoch, wenn sie auch nur 0,2 Grad betrugen, merkliche Anomalien, und sonach konnte nur diejenige Beobachtungsreihe als sicher angesehen werden, wo solche nicht eingetreten, oder wo die Temperatur des Zimmers constant geblieben war, und die des Wassers mit der des Zimmers übereinstimmte.

Digitized by Google

Die drei Durchflufsröhren, deren ich mich bediente, haben folgende Dimensionen in Pariser Zollen:

	Länge.	Halbmesser.
die enge Röhre	17,483	0,0471
die mittlere Röhre	40,262	0,0741
die weite Röhre	38,667	0,10905.

Die Halbmesser wurden zuerst mittelst einer mikroskopischen Vorrichtung an beiden Enden der Röhre gemessen, indem jedesmal in kreuzweiser Richtung zwei Durchmesser untersucht wurden. Es fanden sich jedoch dabei sehr merkliche Abweichungen vor. Ich versuchte daher, die in den Röhren enthaltenen Wassermengen durch das Gewicht zu bestimmen, indem ich zunächst die sorgfältig ausgewischten leeren Röhren wog, und dann die Wägung wiederholte, nachdem sie durch Ansaugen gefüllt waren. Für die beiden weiteren Röhren war dieses Verfahren weit sicherer.

Fünf Beobachtungsreihen, welche unter günstigen Umständen angestellt waren, gaben die folgenden Resultate: darin bedeutet h die beobachtete Druckhöhe des Wassers, oder die Niveau-Differenz zwischen dem Wasserstande im Cylinder B und im Kasten K, in Pariser Zollen ausgedrückt, und M die in einer Secunde ausfliefsende Wassermenge in Preufsischen Lothen.

I. Beobachtungsreihe, angestellt mit der engen Röhre bei der Temperatur von $+8^{o},2$ R.

Für $h=$	0,895	ergab sich $M=$	0,0262
$=$	3,621	$=$	0,0995
$=$	7,613	$=$	0,1906
$=$	11,044	$=$	0,2594
$=$	14,887	$=$	0,3288.

II. Beobachtungsreihe mit der mittleren Röhre bei $+8^{o},4$ R.

Für $h=$	0,491	ergab sich $M=$	0,0384
$=$	3,565	$=$	0,2523
$=$	7,750	$=$	0,4897.

Digitized by Google

III. Beobachtungsreihe mit der weiten Röhre bei $+8°,8$ R.

Für	$h=0{,}265$	ergab sich	$M=0{,}1022$
	$=0{,}907$		$=0{,}3109$
	$=1{,}085$		$=0{,}3605$
	$=2{,}649$		$=0{,}7250$
	$=3{,}120$		$=0{,}8221.$

IV. Beobachtungsreihe mit der mittleren Röhre bei der Temperatur von $+6°,1$ R.

Für	$h=0{,}657$	ergab sich	$M=0{,}0472$
	$=1{,}654$		$=0{,}1157$
	$=3{,}508$		$=0{,}2330$
	$=5{,}566$		$=0{,}3500.$

V. Beobachtungsreihe mit der mittleren Röhre bei $+1°,0$ R.

Für	$h=0{,}868$	ergab sich	$M=0{,}0505$
	$=2{,}201$		$=0{,}1256$
	$=4{,}220$		$=0{,}2307$
	$=6{,}570$		$=0{,}3453.$

Ich habe die Beobachtungsreihen II bis V, die an der mittleren und weiten Röhre angestellt sind, auch für gröfsere Druckhöhen fortgesetzt, doch übergehe ich hier nach der obigen Bemerkung die Mittheilung derselben.

Jede einzelne dieser Beobachtungsreihen läfst sich nun durch den Ausdruck

$$h=r.M+s.M^2$$

darstellen, nach der Methode der kleinsten Quadrate folgt nämlich für die Reihe

I. $h=32{,}557.M+38{,}673.M^2$,

und wenn ich in diesem Ausdrucke die beobachteten Werthe von M einführe, finde ich resp.:

$h=0{,}880$ $=3{,}622$ $=7{,}610$ $=11{,}047$ und $=14{,}886$,

die bleibenden Fehler sind:

$-0{,}015$ $+0{,}001$ $-0{,}003$ $+0{,}003$ $-0{,}001$,

sie fallen also sämmtlich innerhalb der Gränze der möglichen Beobachtungsfehler, und es ergiebt sich daraus

der wahrscheinliche Fehler für $h=0{,}0061$,

der wahrscheinliche Fehler für r $=0{,}0561$,
derselbe für s $=0{,}1993$.

II. Für die zweite Reihe ergiebt sich eben so:

$$h=12{,}356\,.\,M+7{,}082\,.\,M^2,$$

durch Substitution der beobachteten Werthe von M folgt:

$$h=0{,}485 \quad =3{,}568 \quad =7{,}748,$$

die Fehler sind also:

$$-0{,}006 \quad +0{,}003 \text{ und } -0{,}002,$$

man findet daraus

den wahrscheinlichen Fehler für h $=0{,}0047$,
den wahrscheinlichen Fehler für r $=0{,}0383$,
und denselben für s $=0{,}0852$.

III. Für die dritte Reihe folgt:

$$h=2{,}3992\,.\,M+1{,}7101\,.\,M^2,$$

und es ergiebt sich für die beobachteten Werthe von M:

$h=0{,}263$ $=0{,}911$ $=1{,}087$ $=2{,}637$ und $=3{,}128$,

die übrig bleibenden Fehler sind:

$-0{,}002$ $+0{,}004$ $+0{,}002$ $-0{,}012$ und $+0{,}008$,

und der wahrscheinliche Fehler für h $=0{,}0059$,
derselbe für r $=0{,}0205$,
derselbe für s $=0{,}0282$.

IV. Die vierte Beobachtungsreihe führt zu dem Ausdrucke:

$$h=13{,}475\,.\,M+6{,}911\,.\,M^2,$$

durch Einführung der Werthe von M findet man:

$h=0{,}652$ $=1{,}651$ $=3{,}515$ und $=5{,}563$,

es sind also die übrig bleibenden Fehler:

$-0{,}005$ $-0{,}003$ $+0{,}007$ und $-0{,}003$,
der wahrscheinliche Fehler für h $=0{,}0046$,
derselbe für r $=0{,}0415$,
derselbe für s $=0{,}1351$.

V. Die letzte Beobachtungsreihe giebt:

$$h=16{,}755\,.\,M+6{,}582\,.\,M^2,$$

und für die obigen Werthe von M folgt:

$h=0{,}864$ $=2{,}208$ $=4{,}216$ und $=6{,}571$,

Digitized by Google

die übrig bleibenden Fehler sind:

$-0{,}004 \quad +0{,}007 \quad -0{,}004$ und $+0{,}001$,

daraus der wahrscheinliche Fehler für $h = 0{,}0043$,

derselbe für $r = 0{,}0388$,

derselbe für $s = 0{,}1288$.

Es kommt nun darauf an, die aus den einzelnen Reihen gefundenen Werthe der Constanten mit einander zu vergleichen und ihre Beziehung nachzuweisen.

Verbindet man zunächst die Reihen II, IV und V, welche mit derselben Röhre bei verschiedenen Temperaturen angestellt sind, so zeigt es sich, dafs die Constante r sehr verschieden ausfällt, und dafs sie mit der Abnahme der Temperatur bedeutend anwächst, und zwar auf solche Art, dafs diese Differenz durch die Beobachtungsfehler nicht mehr erklärt werden kann, indem sie die wahrscheinlichen Fehler von r um das Hundertfache übersteigt. Die Constante s dagegen stimmt in ihrem Werthe zwar auch nicht genau, die Abweichungen sind aber nicht regelmäfsig, und sie betragen gegen das Mittel nicht voll das Dreifache des wahrscheinlichen Fehlers, wie sich derselbe aus den einzelnen Beobachtungen ergiebt. Ich schliefse daraus, dafs nur die Constante r, aber nicht s von der Temperatur abhängt.

Die ganze Druckhöhe des Wassers h übt aber augenscheinlich zwei verschiedene Functionen aus, nämlich einmal theilt sie dem Wasser die Geschwindigkeit mit, womit es sich in der Röhre bewegt und aus derselben ausströmt, und dann überwindet sie den Widerstand, den das Wasser in der Röhre erfährt. Es ist zu erwarten, dafs der Theil des Druckes, der zur Darstellung der Geschwindigkeit verwendet wird, durch das Glied $s M^2$ ausgedrückt ist, während $r M$ die Gröfse aller Widerstände bezeichnet, die gleichfalls durch den Wasserdruck überwunden werden müssen. Die folgende Untersuchung bestätigt diese Annahme.

Ich mache mit der Constante s den Anfang. Wenn

Digitized by Google

sich das Wasser ganz gleichmäfsig in der Röhre bewegt, so dafs es in der Axe noch dieselbe Geschwindigkeit hat, als neben der Röhrenwand, wie man dieses wohl gewöhnlich annimmt, und bezeichnet v diese Geschwindigkeit, so ist der Theil der Druckhöhe, der diese Geschwindigkeit erzeugt:

$$h=\frac{v^2}{4g},$$

oder in Pariser Zollen:

$$h=0{,}00138.v^2.$$

Da aber ein Loth Wasser 0,73795 Pariser Cubikzolle enthält, so ist, wenn ϱ den Halbmesser der Röhre bedeutet:

$$v=0{,}73795.\frac{M}{\varrho^2\pi},$$

oder:

$$h=0{,}000076\ 145.\frac{M^2}{\varrho^4}.$$

Der aus den Beobachtungen hergeleitete Ausdruck

$$h=s.M^2$$

müfste diesem entsprechen, so dafs

$$s=0{,}000076\ 145.\varrho^{-4}.$$

Substituire ich aber für ϱ die obigen Halbmesser, so ergeben sich für die drei Röhren die Werthe

$$s=15{,}47 \quad =2{,}53 \text{ und } =0{,}539,$$

während sie beobachtet wurden gleich

$$38{,}67 \quad 6{,}83 \text{ und } 1{,}710.$$

Der Werth von s für die mittlere Röhre, nämlich 6,83, ist aber das Mittel aus den drei Werthen, die durch die Reihen II, IV und V gefunden wurden.

Diese gewöhnliche Annahme, dafs das Wasser sich in allen Theilen des Querschnittes der Röhre mit gleicher Geschwindigkeit bewegt, führt also zu keinem passenden Resultate, sie ist aber auch augenscheinlich sehr unstatthaft, denn der Wasser-Cylinder in der Röhre wird, wenn er an den Wänden einen Widerstand erfährt,

Digitized by Google

fährt, sich nimmermehr noch als ein fester Cylinder bewegen können, vielmehr müssen alsdann die mittleren Wasserfäden den äufseren voraneilen. Indem es sich nun hier überall um mäfsige Geschwindigkeiten und so grofse Widerstände handelt, dafs selbst die mittleren Fäden nicht die volle Geschwindigkeit annehmen können, welche der jedesmaligen Druckhöhe entspricht, so scheint die Voraussetzung zulässig, dafs die ganze Wassermenge sich in concentrische hohle Röhren von sehr geringer Dicke zerlegt, und von diesen sich eine in der anderen fortschiebt, und zwar eilen sie gleichmäfsig einander vor, nachdem jede schon beim Eintritt in die Durchflufsröhre die ihr zukommende Geschwindigkeit angenommen hat. Indem aber die äufserste Wasserröhre an der Wand der Durchflufsröhre haftet, so ist die Geschwindigkeit derselben gleich Null, und es tritt sonach in jeder Secunde nicht ein Wassercylinder aus der Röhre, sondern ein Wasserkegel, der den Querschnitt der Röhre zur Grundfläche und die Geschwindigkeit des mittleren Fadens zur Höhe hat. Nach dieser Annahme mufs ein Theil der Druckhöhe die lebendige Kraft liefern, welche der ausfliefsende Wasserkegel in jeder Secunde dem Systeme entführt.

Ist c die Geschwindigkeit des mittleren Wasserfadens, und k die mittlere Geschwindigkeit von allen in einer Secunde austretenden Wassertheilchen, so ist $k=\frac{1}{3}c$, und die lebendige Kraft aller dieser Wassertheilchen, von denen das einzelne die Geschwindigkeit v hat, ist

$$=\int v^2\,dM$$
$$=2{,}7\,.\,\varrho^2\,\pi\,.\,k^3,$$

wo ϱ wieder den Radius der Durchflufsröhre bedeutet. Die lebendige Kraft, die das Wasser zu diesem Zwecke abgiebt, ist aber

$$=M\,.\,4gh=4gh\,.\,\varrho^2\,\pi\,.\,k,$$

folglich:

$$4gh\varrho^2\,\pi k=2{,}7\,.\,\varrho^2\,\pi k^3,$$

und hieraus ergiebt sich, dafs

$$k^2 = \frac{4 \cdot g}{2{,}7} \cdot h;$$

sind k und h in Pariser Zollen gemessen, so wird dieser Ausdruck:

$$h = 0{,}0037260 \cdot k^2,$$

aber wenn M in Lothen ausgedrückt ist, so folgt:

$$k = \frac{0{,}73795}{\varrho^2 \pi} M,$$

und daraus:

$$h = 0{,}00020559 \cdot \frac{M^2}{\varrho^4},$$

was wieder dem aus den Beobachtungen hergeleiteten Ausdrucke $h = s M^2$ entsprechen soll, so dafs:

$$s = 0{,}00020559 \cdot \varrho^{-4}.$$

Durch Einführung der gemessenen Werthe von ϱ finde ich auch wirklich für die drei Röhren:

$$s = 41{,}77 \quad = 6{,}821 \quad \text{und} \quad = 1{,}458,$$

was von den obigen Werthen von s nicht bedeutend abweicht, und diese Abweichungen scheinen nur von der unsicheren Bestimmung der ϱ herzurühren, denn wenn man aus dem letzten Ausdrucke mit Zugrundelegung der wahren Werthe der s umgekehrt die Halbmesser berechnet, so ergeben sich diese in Pariser Zollen:

$$\varrho = 0{,}04802 \quad = 0{,}07407 \quad \text{und} \quad = 0{,}10471,$$

während sie gemessen waren gleich

0,0471 0,0741 und 0,10905.

Hierdurch wäre also die Bedeutung des Coefficienten von dem Quadrate der Wassermenge nachgewiesen, und zugleich in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, dafs das Wasser sich nicht wie ein fester Cylinder in der Röhre bewegt, sondern die Wasserfäden, die dem Rande näher liegen, sich langsamer bewegen, als die mittleren, und zwar scheint unter den hier vorkommenden Umständen die Annahme, dafs ein gleichmäfsiges Fortschieben der dünnen Wasserröhren stattfindet, sich

Digitized by Google

zu rechtfertigen, oder wenigstens der Wahrheit nahe zu liegen. Ich mufs aber noch die Bemerkung hinzufügen, dafs frühere Beobachtungen, die zwar mit einem minder genauen Apparate angestellt wurden, dennoch sehr deutlich zeigten, dafs der Werth von s sich vorzugsweise nach der Gröfse der Ausflufsmündung richtet: bei etwas konisch gestalteter Röhre war s immer bedeutend gröfser, wenn die engere Oeffnung in den Kasten K, als wenn dieselbe in den Cylinder B gekittet war.

Endlich darf ich es nicht unerwähnt lassen, dafs der Einfluſs der Wärme auf die Ausdehnung des Wassers und der Röhre ganz unmerklich bleibt: wäre nämlich s bei 8 Graden gleich 7, so würde es nach den bekannten Gesetzen der Ausdehnung sich bei 1 Grad auf 7,0014 reduciren, was gegen die hier vorkommenden Abweichungen gar nicht in Betracht kommt.

Ich gehe nun über zur Untersuchung des Coefficienten der ersten Potenz der Wassermenge, oder von r. Derselbe hängt augenscheinlich in hohem Grade von der Temperatur des Wassers ab, und die Beziehung zwischen beiden mufs zunächst nachgewiesen werden.

Für die mittlere Röhre fand ich nach den Beobachtungsreihen II, IV und V:

bei der Temperatur von	$+1^{0},0$ R.	$r=16,755$
	$+6\ ,1$ R.	$=13,475$
	$+8\ ,4$ R.	$=12,356.$

Lege ich diese drei Werthe zum Grunde, und nenne ich den Thermometergrad t, so finde ich:

$$r=17,527-0,793.t+0,0211.t^{2}.$$

Um eine Controle für die Richtigkeit dieses Ausdrucks und dessen Gültigkeit bei höheren Temperaturen zu haben, stellte ich noch mit derselben Röhre einzelne Beobachtungen mit erwärmtem Wasser an, die folgende Resultate gaben:

Digitized by Google

Für $t = +12°,1$ $h = 4,1750$ $M = 0,31458$
$t = +13,2$ $h = 3,7867$ $M = 0,29158$
$t = +15,2$ $h = 3,9442$ $M = 0,31375.$

Lege ich bei der Berechnung dieser Beobachtungen den für die mittlere Röhre oben gefundenen Werth $s = 6,83$ zum Grunde, und suche danach r, so ergiebt sich dieses

für $t = +12°,1$ $r = 11,123$
$t = +13,2$ $r = 10,842$
$t = +15,2$ $r = 10,429;$

dagegen würde der vorstehende Ausdruck für r für diese drei Temperaturen geben resp.

$r = 11,021$ $r = 10,736$ $r = 10,347.$

Die Abweichung beider Werthe ist so gleichmäfsig, dafs sie nicht unbeachtet bleiben darf, doch würde es nicht statthaft seyn, die letzten Beobachtungen den früheren Beobachtungsreihen ganz gleich zu stellen. Indem ich ihnen nur den halben Werth gebe, so finde ich nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$r = 17,527 - 0,7976 . t + 0,0219 . t^2,$$

und daraus folgt

für $t =$	$+1°,0$	$+6°,0$	$+8°,0$	$+12°,1$	$+13°,2$	$+15°,2$
$r =$	16,751	13,476	12,372	11,082	10,815	10,463,

während die Beobachtungen ergaben:

$r =$	16,755	13,475	12,356	11,123	10,842	10,429.

Die Uebereinstimmung läfst nichts zu wünschen, jedoch ist es wahrscheinlich, dafs das Gesetz für höhere Temperaturen nicht gültig bleibt.

Die Ausdehnung des Wassers und der Röhre durch die Wärme bedingt Unterschiede, die in ähnlicher Art, wie dieses bereits gezeigt, gegen die noch übrig bleibenden Abweichungen nicht in Betracht kommen, es ist daher weder an sich wahrscheinlich, noch läfst es auch die eben nachgewiesene Uebereinstimmung der Resultate erwarten, dafs der Durchgang durch diejenige Temperatur, wobei die gröfste Verdichtung des Wassers eintritt, ir-

Digitized by Google

gend eine Anomalie zeigen wird. Ich habe indessen hierüber früherhin besondere Beobachtungen angestellt, welche ein ganz regelmäfsiges und ungestörtes Anwachsen des Factors r nachwiesen, wenn das Wasser nach und nach die Temperatur von $+4$, $+3$, $+2$ und $+1$ Grad annahm. Die nähere Mittheilung derselben übergehe ich indessen, indem sie mit einem viel weniger genauen Apparate angestellt wurden.

Um nun die verschiedenen Werthe von r, die sich bei Benutzung der drei Röhren herausstellten, mit einander zu vergleichen, müssen dieselben zuvörderst auf eine gleiche Temperatur reducirt werden, und ich wähle dazu 8° Reaumur. Für die mittlere Röhre ergiebt sich der betreffende Werth unmittelbar aus dem angeführten Ausdrucke für r, und für die enge und weite Röhre lassen sich aus demselben Ausdrucke auch die zugehörigen Reductions-Coefficienten herleiten. Ich finde auf diese Art

für die enge Röhre $r=32{,}788$
für die mittlere Röhre $r=12{,}548$
für die weite Röhre $r=2{,}4668$,

und wenn, nach einer sehr zulässigen Hypothese, die auch in früheren Versuchen ihre volle Bestätigung findet, der Widerstand proportional gesetzt wird der Länge der Röhre, so ergiebt sich für die drei Röhren auf die Einheit von 1 Zoll Länge reducirt

$r=1{,}8755$ $0{,}31166$ und $0{,}063797$.

Ein Versuch, diese Werthe durch eine Potenz des Halbmessers der Röhren darzustellen, ergab nach der Methode der kleinsten Quadrate die wahrscheinlichste Gröfse dieser Potenz gleich $-4{,}12$, oder, da der wahrscheinliche Fehler in dieser Bestimmung nicht unbedeutend ist, so rechtfertigt es sich, dafür die Zahl Vier mit dem negativen Zeichen zu wählen. Folglich:

$$r=\frac{R}{\varrho^4},$$

Digitized by Google

wo R die Gröfse des Reibungs-Coefficienten für eine Röhre bezeichnet, deren Länge und Halbmesser gleich 1 Pariser Zoll sind. Es ergiebt sich aus den obigen Werthen von r und ϱ

für die enge Röhre	$R = 0{,}000009\ 2298$
für die mittlere Röhre	$= 0{,}000009\ 3964$
für die weite Röhre	$= 0{,}000009\ 0221$
im Mittel	$= 0{,}000009\ 2162.$

Die Abweichungen vom Mittel betragen ungefähr $\frac{1}{30}$ des Werthes, was bei der Unsicherheit der Halbmesser nicht auffallen kann. Ein Fehler in der Bestimmung von ϱ wird aber in dieser Beziehung einen um so gröfseren Einfluſs haben, je kleiner ϱ ist: ich gebe daher den für R gefundenen Zahlen in der Art einen verschiedenen Werth, daſs ich annehme, sie seyen jede das arithmetische Mittel aus einer Anzahl von Beobachtungen, die dem Biquadrate des Radius entspricht, oder, was damit genau genug übereinkommt, ich stelle den ersten Werth einmal, den zweiten fünfmal und den dritten sechszehnmal in Rechnung, dann finde ich

$$R = 0{,}000009\ 1168.$$

Daſs der Widerstand umgekehrt der vierten Potenz des Halbmessers der Röhre proportional ist, kann in sofern nicht auffallen, als eines Theils nach dem Obigen die unter gleichem Drucke aus verschiedenen Röhren austretenden Wasserkegel einander ähnlich seyn müssen, wodurch sich schon die dritte Potenz des Radius darstellt. Aufserdem bleiben aber auch bei weiteren Röhren die einzelnen Wasserfäden verhältnifsmäſsig zu ihrer gröfseren Geschwindigkeit nur eine kürzere Zeit in der Röhre, wodurch sich gleichfalls der Widerstand vermindert. Diese Beziehung läſst sich indessen in folgender Art auch genauer nachweisen.

In der Durchflufsröhre vom Halbmesser ϱ schiebt sich eine sehr grofse Anzahl von feinen concentrischen

Digitized by Google

Wasserröhren in einander gleichmäfsig fort, so dafs jede derselben mit gleicher relativen Geschwindigkeit der nächsten äufseren voreilt. Die Dicke dieser Wasserröhren sey $=\frac{1}{n}$, dann wird ihre Anzahl $=n\varrho$ seyn. Der Widerstand, den gleiche Oberflächen an allen diesen Röhren gegen die nächsten ausüben, mufs in Uebereinstimmung mit dem aus den Beobachtungen hergeleiteten Gesetze, dafs $h=rM$ ist, proportional seyn dem Quadrate der Geschwindigkeit, womit die Berührungsflächen sich über einander hinschieben. Diese Annahme ist durchaus verschieden von der, die man gewöhnlich macht, indem man allgemein anzunehmen pflegt, dafs schon die zur Ueberwindung des Widerstandes nöthige Druckhöhe dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional seyn soll, woraus folgt, dafs der Widerstand selbst, oder die lebendige Kraft, die zu dessen Ueberwindung nöthig ist, der dritten Potenz entspricht. Die letzte Annahme läfst sich indessen nach meinem Dafürhalten durchaus nicht plausibel machen, und das dafür gewöhnlich aufgestellte Raisonnement, dafs bei doppelter Geschwindigkeit die doppelte Anzahl von Wassertheilchen in der halben Zeit oder mit doppelter Kraft abgerissen werden müssen, würde nur für die von mir gewählte Annahme, doch keineswegs für die gewöhnliche sprechen.

Bezeichne ich nun durch m den Widerstand, den die Einheit der Wasserfläche erfährt, indem sie sich mit der Geschwindigkeit $=1$ gegen eine andere Wasserfläche fortschiebt; und ferner durch c die absolute Geschwindigkeit des mittleren Wasserfadens, während die des äufseren gleich Null ist, so wird die Geschwindigkeit, womit jede Röhre sich gegen die nächste bewegt, gleich $\frac{c}{n\varrho}$ seyn, und der Widerstand, welcher für diesen Fall jeder Flächen-Einheit zukommt, ist $=\frac{m}{n^2}\cdot\frac{c^2}{\varrho^2}$.

Digitized by Google

Die Anzahl Secunden, während welcher jedes Wassertheilchen in der Durchflufsröhre bleibt, ist gleich $\frac{l}{v}$, wenn v die absolute Geschwindigkeit der zugehörigen Wasserröhre und l die Länge der Durchflufsröhre bedeutet. Betrachte ich aber eine bestimmte Wasserröhre, die im Abstande $=r$ von der inneren Wand der Durchflufsröhre, oder im Abstande $=\varrho - r$ von der Axe liegt, so ist $v = \frac{r}{\varrho} c$, daher für jedes Wassertheilchen dieser Röhre die Dauer des Aufenthalts in der Durchflufsröhre $= \frac{l\varrho}{r.c}$.

Jede Flächeneinheit von dieser Wasserröhre erleidet sonach im Ganzen den Widerstand

$$= \frac{l}{r} \cdot \frac{m}{n^2} \cdot \frac{c}{\varrho},$$

und da in jeder Secunde von dieser Röhre

$$2(\varrho - r)\pi . v = 2(\varrho - r)\pi \frac{r}{\varrho} c$$

Flächeneinheiten austreten, so ist der Widerstand, den dieselben in der ganzen Länge der Durchflufsröhre erlitten haben

$$= \frac{2m\pi l c^2}{n^2 \varrho^2} (\varrho - r).$$

In ähnlicher Art müssen alle einzelnen Wasserröhrchen betrachtet werden, und der Widerstand, welchen der in einer Secunde austretende Wasserkegel im Ganzen erfahren hat, ist gleich der Summe aller dieser Ausdrücke, daher:

$$W = \frac{2m\pi l c^2}{n^2 \varrho^2} \Sigma(\varrho - r);$$

aber:

$$\Sigma(\varrho - r) = \frac{1}{n}(1 + 2 + 3 + \ldots + n\varrho)$$

$$= \tfrac{1}{2} n \varrho^2,$$

Digitized by Google

daher:

$$W = \frac{m}{n} \pi l c^2.$$

Dieser Widerstand ist also ganz unabhängig von ϱ.

Der aus den Beobachtungen früher hergeleitete Ausdruck bezieht sich aber nicht auf die Geschwindigkeit des mittleren Wasserfadens, sondern auf die in jeder Secunde ausströmende Wassermenge, woher die Gröfse M auch hier eingeführt werden mufs.

$$M = \tfrac{1}{3} \pi \varrho^2 c,$$

oder:

$$c = \frac{3}{\pi} \frac{M}{\varrho^2};$$

daher:

$$W = \frac{9}{\pi} . \frac{m}{n} . l . \frac{M^2}{\varrho^4}.$$

Dieser Widerstand wird überwunden durch Zerstörung der lebendigen Kraft $h' M$, wo h' der entsprechende Theil der Druckhöhe ist, also:

$$h' M = W,$$

oder:

$$h' = \frac{9}{\pi} \frac{m}{n} \frac{l M}{\varrho^4},$$

was sich genau an die Resultate der mitgetheilten Beobachtungen anschliefst. Die Trennung der beiden Gröfsen m und n von einander, welche einen Versuch zur Bestimmung der Gröfse der Elementartheilchen des Wassers gestatten würde, läfst sich nicht bewirken, wenigstens nicht nach dieser Beobachtungsart.

Stelle ich nun den ganzen Ausdruck zusammen, der die Druckhöhe bezeichnet, welche eine gewisse Wassermenge M durch eine bestimmte Durchflufsröhre führt, so folgt für die Temperatur von 8° Reaumur:

$$h = \frac{1}{\varrho^4} (0{,}000009117 . l M + 0{,}0002056 . M^2),$$

und wenn M auch in Pariser Cubikzollen ausgedrückt

Digitized by Google

wird, so wie h, l und ϱ sich schon auf das Pariser Zollmaafs beziehen,

$$h = \frac{1}{\varrho^4}(0{,}000012354 \,.\, lM + 0{,}00037752 \,.\, M^2).$$

Für eine andere Temperatur von t Grad Reaumur verwandelt sich der Zahlen-Coefficient von lM des letzten Ausdrucks in

$$0{,}00001726 - 0{,}000000785 \,.\, t + 0{,}0000000216 \,.\, t^2.$$

Diese Gesetze gelten indessen nur so lange, als der Widerstand grofs genug ist, um die ganze in der Röhre befindliche Wassermenge noch in Spannung zu erhalten, so dafs der Wasserdruck unmittelbar übertragen werden kann. Sobald aber diese Gränze überschritten wird, was bei allen gröfseren Wasserleitungen geschieht, so kann der zur Ueberwindung des Widerstandes in der Röhre nöthige Druck sich nicht mehr unmittelbar fortpflanzen, und dieses geschieht vielmehr durch heftige Bewegungen, welche das Wasser annimmt, bei deren Aufhören die zu jenem Zwecke erforderliche lebendige Kraft sich entwickelt. Es zeigt sich daher unter solchen Verhältnissen noch ein neues Glied in dem Ausdrucke für h, welches die zweite Potenz der Wassermenge und zugleich die Länge der Röhre zu Coefficienten hat, und welches bald einen viel gröfseren Werth als die beiden anderen annimmt. Die genaue Untersuchung der in diesem Falle sich herausstellenden Resultate scheint indessen grofse Schwierigkeiten darzubieten, wenigstens ist es mir bis jetzt nicht geglückt, die dabei sich zeigenden Eigenthümlichkeiten genügend zu erklären.

Digitized by Google

IV. *Resultate der Mailänder dreijährigen magnetischen Beobachtungen und Einfluſs des Mondes auf die magnetischen Erscheinungen. Aus einem Briefe des Astronomen Kreil an Alexander von Humboldt.*

Mailand, 7. Januar 1839.

Ich benutze die Anwesenheit meines Freundes Tardy in Paris, um Ihnen wieder einige Resultate unserer magnetischen Beobachtungen mitzutheilen. Da nun eine dreijährige Beobachtungsreihe, von 1836 bis 1838, vollendet ist, und ich wahrscheinlich bald Mailand verlassen werde, weil ich zum Adjunkten der Sternwarte in Prag befördert worden bin, so lag mir vor allem daran, die grofse Masse dieser Beobachtungen (es sind deren hier in diesen drei Jahren mehr als *dreifsig tausend* angestellt worden) [1]) ordnen und sie so wie ihre ersten Ergebnisse noch während meiner Anwesenheit veröffentlichen zu können. Der Druck derselben hat auch wirklich begonnen, und ich hoffe, dafs er im künftigen Monate beendigt seyn wird. Ihre Gesammtheit stellt manche Thatsache in hellerem Lichte dar, berichtigt manche andere, und fügt den früher bekannten einige neue bei. Ich nehme mir daher die Freiheit, sie Ihnen sämmtlich beizulegen, wenn gleich manche derselben nicht mehr neu seyn sollten; ihre numerische Bestätigung hoffe ich bald nachsenden zu können.

Die Beobachtungen wurden in drei Klassen getheilt, in absolute, Variations- und Störungs-Beobachtungen.

Die absoluten Beobachtungen haben eine Berichtigung der früher mitgetheilten Declinationen nöthig gemacht, da diese in den vorigen Jahren innerhalb des

1) Mit Reflexions-Apparat.

Digitized by Google

Bereichs des Pallastes Brera, wo sich die Sternwarte befindet, bestimmt worden waren, dessen Eisenmassen störend auf die Richtung der Nadel wirkten. Eine in diesem Frühjahre auf einer freien Wiese, die 640 Meter von der Sternwarte entfernt ist, angestellte Beobachtungsreihe gab zu erkennen, dafs die vorhergehenden Bestimmungen um den Fehler 23′ 16″ zu grofs waren; eine zweite, in dem längs der Sternwarte gelegenen botanischen Garten ausgeführte Reihe, zu welcher aber ein Punkt gewählt wurde, der 47 Meter von dem Pallaste entfernt ist, und welcher früher nicht benutzt werden konnte, gab für diesen Fehler 21′ 51″. Ich habe das Mittel aus beiden Bestimmungen, also die Gröfse 22′ 33″,5 als Correction angenommen, um welche die bis jetzt bekannt gemachten Declinationen der Magnetnadel vermindert werden müssen.

Der Apparat, mit welchem diese Beobachtungen gemacht worden, ist in Göttingen von Hrn. Meyerstein verfertigt, und mit zwei Nadeln versehen, die an Gestalt und Gewicht gleich, an Magnetismus verschieden sind, indem die eine (No. 4) eine Schwingung in 25″,2, die andere (No. XVII) in ganz gleichen Umständen dieselbe in 29″,6 vollendet. Wenn man mit diesen beiden Nadeln die Declination auf ganz gleiche Weise nach der Art bestimmt, wie ich im 1. *Supplemento alle Effemeridi di Milano pag.* 146 angezeigt habe, so findet man einen constanten Unterschied von nahe 8 Minuten, um welche die schwächere Nadel die Declination gröfser giebt. Bei Nadeln von noch geringerem Magnetismus, deren einige hier angefertigt wurden, geht dieser Unterschied bis auf einen halben Grad, und findet statt nicht nur in dem Beobachtungsort, der unter dem Einflusse der Eisenmassen von Brera steht, sondern auch auf der ganz freien Wiese. Die bis jetzt bekannt gemachten Beobachtungen wurden stets mit der stärkeren Nadel No. 4 angestellt. Ich habe von dieser Erscheinung noch keinen Grund auf-

Digitized by Google

finden können, wenn er nicht etwa in dem temporären auf der dem Boden zugewandten Seite der Nadel entwickelten Magnetismus liegt; sie zeigte sich schon in dem ersten Beobachtungsjahre so deutlich, dafs jeder Zweifel ausgeschlossen werden mufste, und ich hätte früher darüber gesprochen, ich wünschte aber, mich durch wiederholte Beobachtung gegen jeden Irrthum möglichst sicher zu stellen, und abzuwarten, ob sie nicht von anderen Beobachtern gleichfalls bemerkt würde. In Beziehung auf die horizontale Intensität habe ich bis jetzt keinen Unterschied zwischen den Bestimmungen mit beiden Nadeln bemerken können.

Die Variations-Beobachtungen wurden täglich sechsmal angestellt und erstreckten sich im ersten Jahre auf zwei Elemente, Declination und Schwingungsdauer der horizontalen Nadel, im zweiten Jahre wurde nebst diesen auch noch die Inclination, im dritten Jahre auch noch die Schwingungsdauer der Inclinationsnadel beobachtet. Der Erfolg hat gezeigt, dafs man von dem zusammengesetzten Spiele dieser Veränderungen keine klare Ansicht gewinnen könne, wenn man sie nicht in ihrer Gesammtheit verfolgt. Die aus unseren Beobachtungen geschöpften Resultate sind folgende:

1) In Mailand und in der gegenwärtigen Epoche erreicht der horizontale Theil der magnetischen Kraft täglich seine kleinste Intensität zwischen 8 Uhr und 10 Uhr 30 Min. Morgens, nimmt hierauf sogleich rasch zu und gelangt zwischen 4 Uhr 30 Min. und 7 Uhr 30 Min. Abends zu seiner gröfsten Intensität, nach welcher Zeit sie durch alle übrigen Abendstunden hindurch abnimmt. Im Zunehmen der Kraft zeigt sich eine Unregelmäfsigkeit, da sie zwischen 1 und 2 Uhr noch rasch, zwischen 2 und 4 Uhr fast unmerklich und zwischen 4 und 6 Uhr wieder stärker wächst, und dann erst abzunehmen beginnt; wir werden später sehen, wie sich diefs erklärt.

2) Diese Epochen des Maximum und Minimum der

horizontalen Kraft, welche man, da sie aus der Gesammtzahl der Beobachtungen erhalten wurden, die mittleren nennen könnte, sind nicht constant; in den Sommermonaten tritt das Minimum früher, das Maximum später ein als im Winter.

3) Der Unterschied zwischen Maximum und Minimum ist am gröfsten in der Nähe des Sommersolstitiums, am kleinsten im December.

4) Die horizontale Kraft wächst vom Januar bis Juni und nimmt ab vom Juli bis December.

5) Die Declination fängt um 8 Uhr Morgens zu wachsen an und wächst rasch bis 1 oder 2 Uhr Nachmittags, wo sie ihren gröfsten Werth hat; hierauf nimmt sie langsamer ab, bis sie wieder ihren kleinsten Werth erreicht. Die Epoche dieses kleinsten Werthes ist veränderlich, da in den Wintermonaten gewöhnlich die Declination um 11 Uhr Abends kleiner ist als um 8 Uhr Morgens, was in den übrigen Theilen des Jahres nur ausnahmsweise Statt hat.

6) Der Unterschied zwischen der gröfsten und kleinsten Declination, dessen mittlerer Werth 12′ 2″ beträgt, ist am gröfsten in den drei Monaten nach den Frühlingsnachtgleichen, am kleinsten im December.

7) Diese Verschiedenheit ist eine Folge der jährlichen Aenderung der Declination, welche in verschiedenen Tagesstunden einen entgegengesetzten Gang befolgt; denn während sie Morgens in den Frühlingsmonaten abnimmt, im Herbste wächst, geschieht das Gegentheil in den Nachmittagsstunden, während welcher sie im Frühlinge zu-, im Herbste abnimmt. Hieraus folgt, dafs es eine Tagesstunde geben müsse, welche von der jährlichen Aenderung der Declination frei, also zur Anstellung isolirter Beobachtungen am geeignetsten ist. Für Mailand und für unsere Epoche ist diese Stunde zwischen 10 und 11 Uhr Morgens.

8) Die totale Kraft erreicht ihre kleinste Intensität

Digitized by Google

um 8 Uhr Morgens, oder noch früher, ihre gröfste zwischen 1 und 4 Uhr Abends. — Es fehlt an einer hinlänglich ausgedehnten Beobachtungsreihe, um andere Thatsachen über dieses Element mit gleicher Sicherheit anzugeben.

9) Die Inclination wächst in den ersten Morgenstunden bis gegen 10 Uhr, nimmt hierauf ab, fängt in den Nachmittagsstunden wieder zu wachsen an, und gelangt gegen 4 Uhr zu einem zweiten Maximum, nach welchem sie unausgesetzt bis gegen Mitternacht abnimmt.

10) Diese Aenderung der Inclination verzögert den Eintritt des Maximum und Minimum der horizontalen Kraft um zwei oder drei Stunden, und ihr zweites Maximum erklärt die in No. 1 angedeutete Anomalie.

11) Die Inclinationsänderung scheint ihrer Gröfse nach von den Jahreszeiten abhängig zu seyn; sie wurde in den Sommermonaten gröfser (über eine Minute), in den Wintermonaten kleiner, etwa die Hälfte, beobachtet.

12) Die Zeit des absoluten Maximum und Minimum ist sehr veränderlich, aber auch in dieser Veränderlichkeit zeigt sich deutlich ein Gesetz. Das Maximum wurde im Januar und Februar um 4 Uhr 30 Min. Nachmittags, im März und April um 10 Uhr 30 Min. Morgens, von Mai bis August um 8 Uhr Morgens, im September und October um 10 Uhr 30 Min. Morgens, im November um 1 Uhr Nachmittags, im December um 4 Uhr 30 Min. Nachmittags beobachtet. Die kleinste Inclination fand sich in den Wintermonaten (November bis März) um 8 Uhr Morgens, in den übrigen um 11 Uhr Abends, Juni und Juli ausgenommen, wo sie schon um 7 Uhr 30 Min. eintrat.

Diese Resultate sind aus den Gesammtmitteln oder aus den monatlichen Mitteln der verschiedenen Beobachtungsstunden abgeleitet; eine zweite Zusammenstellung der Beobachtungen zu täglichen Mitteln, d. h. dem Durchschnitte aller an demselben Tage angestellten Beobach-

Digitized by Google

tungen, sollte diejenigen Aenderungen erkennen lassen, deren Periode länger als ein Tag und kürzer als ein Jahr ist. Es hat sich eine monatliche Periode gezeigt, die aber bis jetzt erst an den horizontalen Elementen mit völliger Sicherheit erkannt wurde. Die Beobachtungen am Inclinatorium wurden nicht in Rechnung gezogen, da sie öfters unterbrochen worden waren, und weil in der ersten Zeit die Schwingungsaxe der Nadel zu weit von ihrem Schwerpunkte entfernt war. Die Ergebnisse sind folgende

13) Wenn man die täglichen Mittel der auf die Temperatur 0° reducirten Schwingungsdauern der horizontalen Nadel in solche Reihen zusammenstellt, dafs auf die Mitte einer jeden eine Mondphase fällt, und wenn man die Mittel dieser Reihen, um sie von dem Einflusse der Abnahme des Magnetismus der Nadel zu befreien, alle auf dieselbe Epoche zurückführt, so zeigt sich, dafs die Totalmittel aller beobachteten Schwingungsdauern zur Zeit des Neumondes und des ersten Viertels kürzer sind, als in der Nähe des Vollmondes und des letzten Viertels. Vergleicht man die verschiedenen Monate mit einander, so sieht man, dafs das Phänomen, so wie es hier ausgesprochen ist, nur in den 8 Monaten von November bis Juni Statt hat, dafs aber in den übrigen 4 Monaten von Juli bis October sich das Gegentheil zeigt, indem in dieser Periode die längsten Schwingungsdauern auf den Neumond und das erste Viertel, die kürzesten auf die beiden übrigen Phasen fallen.

14) Man könnte glauben, dafs diefs Phänomen eine Wirkung sey der Axendrehung der Sonne, vermöge welcher dieses Gestirn, wenn es der magnetischen Kraft unterworfen ist, bald den einen, bald den anderen Pol seiner magnetischen Axe der Erde zuwenden müfste; und diese Hypothese würde auch den Wechsel der Erscheinung nach den Jahreszeiten erklären, da die Erde sich der einen oder der anderen Hemisphäre der Sonnenkugel ge-

Digitized by Google

gegenüber befindet, je nachdem sie die Sommer- oder Winterhälfte ihrer Bahn durchläuft. Allein diese Annahme ist nicht stichhaltig gegen den Einwurf, dafs die Rotationszeit der Sonne zwei Tage kürzer ist, als der synodische Monat, und dafs dieser Zeitunterschied in Vereinigung mit der verschiedenen Lage der Erde gegen die Sonnenkugel bewirken müfste, dafs die Erscheinung sich in den Sommer- und Wintermonaten nahe zu gleichmäfsig zeige. Wir müssen daher die Idee der Einwirkung der Sonne verlassen und wollen versuchen, diese Thatsache vielmehr aus der Lage der Mondbahn zu erklären, vermöge welcher im Winter der Mond zur Zeit des Neulichtes sich nicht viel über den Horizont erhebt, während er im Sommer sich zur Zeit dieser Phase dem Zenith nähert; wenn also sein Einfluſs auf die horizontale Nadel merklich ist, so muſs er dort am stärksten seyn, wo er sich in der Nähe des Horizonts befindet, und hiemit wäre der Wechsel der Erscheinung nach den Jahreszeiten erklärt. Ist dieſs die wahre Ursache, so muſs sie sich auch in einer anderen Zusammenstellung der Beobachtungen zeigen, wenn man diese nämlich nach der Declination des Mondes ordnet. Es wurden daher aus den täglichen Mitteln Reihen gebildet, von denen die eine stets alle Beobachtungen desselben oder zweier auf einander folgender Monate enthielt, während welcher die Declination südlich war, die andere alle jene, bei denen der Mond nördlich vom Aequator stand. Diese Reihen, gleichfalls befreit von der allmäligen Zunahme der Schwingungsdauern wegen Schwächung des Magnetismus und in zwei Gesammtmittel vereinigt, gaben das Resultat, dafs die Schwingungsdauer (welche nahezu 22″,5 Secunden mittlerer Zeit beträgt) bei südlicher Declination um 0″,00168 kürzer ist, als wenn der Mond sich gegen Norden befindet, was die frühere Hypothese bestätigt.

Digitized by Google

15) Da der Mond so merklich verschieden einwirkt, je nach seiner verschiedenen Lage am Himmel, so war es der Mühe werth, zu untersuchen, ob von unseren Magnetnadeln auch seine gröfsere oder geringere Entfernung angedeutet werde. Zu diesem Zwecke wurden die täglichen Mittel in solche Reihen gesammelt, dafs in die Mitte der einen stets eine Erdferne des Mondes, in die Mitte der anderen eine Erdnähe fiel, und damit wie früher verfahren. Die Gesammtmittel zeigten, dafs die Schwingungsdauer zur Zeit der Erdnähe um 0″,00198 kürzer sind, als zur Zeit der Erdferne; ebenfalls übereinstimmend mit dem Vorhergehenden.

16) Wenn die Intensität der magnetischen Kraft der Einwirkung des Mondes unterliegt, so ist es höchst wahrscheinlich, dafs auch die Richtung unserer Nadeln durch ihn geändert werde und dafs durch eine zweckmäfsige Combination der Beobachtungen diese Aenderung sich erkennen lassen müsse. Dafs hiezu die täglichen Mittel nicht verwendet werden können, ist klar; es müssen die Beobachtungen jeder Stunde für sich betrachtet und in Reihen getheilt werden, je nachdem zur Beobachtungszeit der Mond gegen Osten oder gegen Westen vom magnetischen Meridian stand. Zwar wird in den einzelnen Monaten die Wirkung dieses Einflusses völlig getilgt durch die jährliche Aenderung der Declination, welche, wie wir in No. 7 gesehen haben, in verschiedenen Tagesstunden verschieden ist. Aber bei einer längeren Beobachtungsreihe mufs wegen der Periodicität dieser Aenderung der Effect einer fortdauernden, wenngleich viel schwächeren Ursache wieder hervortreten, wie auch der Erfolg gezeigt hat. Folgendes sind die Unterschiede der an verschiedenen Tagesstunden bei Mond Ost und Mond West angestellten Beobachtungen:

Digitized by Google

Stunden.	☾ Ost — ☾ West.
20h 0′	+10″,8
22 30	+27 ,5
1 0	+ 9 ,1
4 30	+25 ,9
7 30	+ 8 ,3
11 0	+ 8 ,0
Mittel	+14″,9

Diese Zahlen sind zwar noch nicht wegen der Säcularabnahme der Declination corrigirt, allein sie scheint nicht so grofs gewesen zu seyn, das Resultat wesentlich zu ändern, von 1837 auf 1838 wenigstens (im Jahre 1836 wurden die Beobachtungen nicht genau zu denselben Beobachtungszeiten angestellt, daher sie auch nicht zu diesem Zwecke verwendet werden können) war sie 59″,8, was eine Concretion von 2″,5 geben würde, welche, wenn sie auch doppelt so grofs wäre, keines der Zeichen in der vorhergehenden Tafel ändern würde.

Wir folgern daraus, dafs in unseren Gegenden die magnetische Declination immer gröfser ist, wenn der Mond östlich vom Meridian, kleiner, wenn er westlich steht.

17) Alle Resultate, die wir aus unseren Beobachtungen in Beziehung auf die Einwirkung des Mondes gezogen haben, stimmen darin überein, ihn als einen der magnetischen Kraft unterworfenen Körper darzustellen, an dessen der Erde zugekehrter Hemisphäre derjenige Magnetismus vorherrscht, welcher den nach Süden gerichteten Pol unserer Magnetnadeln anzieht, also den Magnetismus unserer Erdhälfte verstärkt.

Die Störungsbeobachtungen haben folgende Ergebnisse zu Tage gefördert:

18) Starke Störungen fallen in verschiedenen Jahren häufig auf denselben, oder nahe auf denselben Tag. So waren die stärksten Störungen des Jahres 1836 am

Digitized by Google

22. und 23. April und am 18. October, welche sich beide im J. 1837 an denselben Tagen wiederholten. Im J. 1838 traten viele derselben um einige Tage später ein, als es im J. 1837 geschehen war, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Jahr.	Januar.	Februar.	März.	April.	Juni.	Juli.	August.	September.	October.	December.
1837	25	13, 18	22	6, 22, 27	2	2, 28	25	14, 16	18	14, 19
1838	28	16, 21	17	11, 29, 30	4	12, 34	23	14, 15, 16	17	20, 28

Dieses vielfache Zusammentreffen würde eine neue Thatsache begründen, nämlich die Periodicität dieser Erscheinungen, wenn nicht andere gleich starke Störungen vorgefallen wären, z. B. die vom 12., 14., 15. November 1837 und 17. Januar 1838, für welche sich keine entsprechenden in anderen Jahren fanden, daher dieser Gegenstand durch fortgesetzte Beobachtungen noch ferner aufzuklären ist.

Ein anderer Punkt, auf welchen gleichfalls die Aufmerksamkeit der Beobachter gerichtet seyn sollte, ist die symmetrische Anordnung der Störungen in demselben Jahre, da viele von ihnen nahe 6 Monate von einander entfernt sind, z. B.:

im J. 1836 u. 1837 die Stör. vom 22. April u. 18. Oct.
- - 1838 - - - 17. Januar u. 12. Juli
- - 1838 - - - 21. Febr. u. 23. Aug.
- - 1838 - - - 29. April u. 31. Oct.
- - 1838 - - - 4. Juni u. 5. Dec.

19) Es scheinen nicht alle Tageszeiten gleich günstig zu seyn für die Entwicklung dieser Phänomene, wenigstens fallen die ersten Anzeichen derselben viel häufiger auf die Abend- als Morgenstunden. Läfst man von den 105 in unserem Tagebuche angemerkten Störungen diejenigen weg, welche offenbar eine Fortsetzung der

Digitized by Google

schon am vorhergehenden Tage eingetretenen sind, so wie jene, welche in Zwischenzeiten, nicht in den Beobachtungsstunden, zuerst bemerkt wurden, so wurden die ersten Anzeichen

von	19	um	20^h	0′	gegeben;
-	1	um	22	30	-
-	9	um	1	0	-
-	21	um	4	30	-
-	16	um	7	30	-
-	11	um	11	0	-

Hiebei ist zu bemerken, dafs der Beobachtungszeit 20^h 0′ das längste Intervall, nämlich die Nacht vorausgeht, und dafs die meisten der stärksten Störungen sich über mehrere Stunden, ja Tage erstrecken, also bei der ersten Morgenbeobachtung vom Apparate noch angezeigt werden müssen, wenn sie gleich schon in den ersten Stunden der Nacht eingetreten sind; sonach ist die Anzahl der um diese Stunde angezeigten Störungen viel kleiner, als derer, die Abends eintreten. Auffallend ist, dafs in den letzten Vormittagsstunden fast nie eine Störung beginnt.

20) Das Eintreten der Störungen scheint meistens plötzlich, wie stofsweise, zu geschehen, wenigstens hatte diefs Statt in den Fällen, in welchen das Phänomen gleichsam vor unseren Augen, nämlich zur Zeit einer Beobachtung begann. So geschah es am 18. Februar 1837 am Tage, an welchem sich Abends ein Nordlicht mit einem in diesen Gegenden ungewöhnlichen Glanze zeigte. Es wurden, wie gewöhnlich, zwei Reihen von Durchgängen eines Scalentheiles durch das Fadenkreuz beobachtet; bei der ersten um 4^h 38′ stimmten diese Durchgänge bis auf ein Zehntel einer Zeitsecunde, zum Beweise, dafs die Nadel ihre kleinen Schwingungen noch völlig regelmäfsig vollendete, auch ist an den vorhergehenden Beobachtungen dieses Tages keine Spur einer Störung zu entdecken; bei der zweiten, welche 12 Mi-

Digitized by Google

nuten später ausgeführt wurde, fanden sich Differenzen von zwei Zeitsecunden, und man konnte sich durch den Augenschein überzeugen, wie die Nadel von den störenden Kräften hin- und hergezogen wurde. Von vielen Fällen ähnlicher Art sey es mir erlaubt nur noch einen anzuführen, nämlich den Eintritt der sehr starken Störung am 14. November 1837, um welche Zeit wir die magnetischen Beobachtungen durch 3 Tage ununterbrochen von 5 zu 5 Minuten, und in noch kürzeren Zwischenzeiten, wenn es nöthig war, fortsetzten, um auszuforschen, ob die periodische Erscheinung der Sternschnuppen mit dem Magnetismus im Zusammenhange stände, oder nicht. Zwischen 10 und 11 Uhr Abends zeigte sich die Nadel ziemlich ruhig, obschon sie bereits früher in sehr starker Bewegung gewesen war; der Beobachter (Herr Della Vedova) war eben beschäftigt, die Durchgänge eines Scalentheils durch ein Fadenkreuz zu beobachten, und hatte hiezu einen Scalentheil gewählt, welcher nahe in der Mitte des etwa 7 Minuten betragenden Schwingungsbogens der Nadel lag, als auf einmal um $11^{h}\,7'$ dieser Scalentheil nicht mehr den Faden erreichte, obschon er bereits die Richtung dahin genommen hatte, sondern ehe er dort ankam, hatte die Nadel den entgegengesetzten Weg eingeschlagen und sogleich darauf verschwand die Scale ganz aus dem Gesichtsfelde, und dieses war völlig dunkel. Der Beobachter, in der Meinung, es sey die Lampe erloschen, welche die Scale erhellt, wollte eben aufstehen, sie wieder anzuzünden, als er plötzlich die Scale mit der Schnelligkeit des Blitzes durch das Feld fliegen und auf der entgegengesetzten Seite verschwinden sieht. Diese schnelle Bewegung liefs auf einen bedeutend gröfseren Schwingungsbogen schliefsen, und wirklich hatte sich dieser ohne die geringste erkennbare Ursache um nahe 40 Minuten vergröfsert. Da bei so grofsen Schwingungen die Beobachtungen nicht genau seyn können, so wollte Hr. D. V. mittelst eines Magnet-

Digitized by Google

stabes, der zu diesem Zwecke immer bei der Hand ist, die Nadel beruhigen; allein sie kam ihm darin zuvor, indem sich der Schwingungsbogen plötzlich bis auf weniger als eine Minute verkleinerte, so dafs die Nadel völlig still zu stehen schien; zu gleicher Zeit wuchs die Declination so plötzlich, dafs ihre Aenderung in einer Zeitminute bis auf 6 Bogenminuten stieg, eine Gröfse, welche in dieser Jahreszeit die Nadel oft kaum in einem ganzen Tage durchläuft.

Gewöhnlich erstreckt sich die Wirkung der störenden Kräfte auf alle Elemente zugleich; öfters geschieht es aber auch, besonders bei schwächeren Störungen, dafs diese Wirkung sich nur an dem empfindlichsten Elemente, der Inclination äufsert; auch sind einige, wenn gleich seltene Fälle eingetreten, wo die Schwingungsdauer der horizontalen Nadel grofse Abänderungen erlitt, ohne dafs die Declination daran Theil nahm, wie diefs z. B. am 15. November 1837 Morgens zwischen 6 und 10 Uhr geschah.

21) Die gröfste Aenderung der Declination während einer Störung, die bisher in Mailand beobachtet wurde, hatte am 14. Nov. 1837 Statt und betrug $1^{\circ}\,11'$, nahe das Zehnfache von der mittleren täglichen Aenderung in diesem Monate. Vermöge seiner grofsen Veränderlichkeit (die jedoch vielleicht nur Folge des mehr vervollkommneten Apparates ist) kehrt dieses Element auch früher als die übrigen zu seiner gewöhnlichen Gröfse zurück. Es mufs noch näher untersucht werden, welche Declination während dieser Phänomene vorherrschend ist, ob die grofse oder kleine, und ob sich nicht ein Zusammenhang zwischen diesen Aenderungen und den Tageszeiten auffinden läfst.

22) Die Schwingungsdauer der horizontalen Nadel wird durch eine Störung stets vergröfsert, daher die Kraft geschwächt. Es zeigen sich jedoch auch hierin, besonders bald nach Eintritt der Störungen, so heftige Schwan-

Digitized by Google

kungen, dafs oft, wenn auch nur vorübergehend, sehr kleine Schwingungsdauern beobachtet werden. Die gröfste hierdurch bewirkte Aenderung wurde am 17. Jan. 1838 beobachtet, wo sie bei einer Schwingungsdauer von nahe 22″,5 sehr nahe 0″,3 betrug. Wenn stärkere Erscheinungen dieser Art eintreten, so kehrt die Schwingungsdauer oft erst am zweiten oder dritten Tage zu ihrem früheren Werthe zurück.

23) Die Inclination zeigt sich während einer Störung stets gröfser, ist aber eben so starken Schwankungen unterworfen, als die übrigen Elemente. Die gröfste tägliche Aenderung, welche durch diese Erscheinung hervorgebracht wurde, beobachteten wir am 21. Febr. 1838, wo sie auf 8′ 43″ stieg, während die mittlere tägliche Aenderung in diesem Monate nur 1′ 6″,6 betrug. Die Inclinationsnadel kehrt gewöhnlich am folgenden, oft auch erst nach mehreren Tagen, in ihre vorige Richtung zurück.

24) Die Schwingungsdauern dieser Nadel werden ebenfalls durch die Störungen vergröfsert, zum Zeichen, dafs auch die Totalkraft ihrem Einflusse unterworfen ist. In unserem Inclinatorium vollendet die Nadel eine Schwingung in nahe 14 Secunden, und diese erlitt während der Störung des 17. Januar 1838 eine Aenderung von 0″,074; eben so war das tägliche Mittel der am 28. Febr. desselben Jahres beobachteten Schwingungsdauern 13″,932, während das monatliche Mittel 13″,874 gab.

Noch mufs ich eine Erscheinung erwähnen, die unsere Aufmerksamkeit in hohem Grade in Anspruch nimmt, und auch die der anderen Beobachter vielleicht auf sich ziehen wird: ich meine die verticalen Schwingungen, welche sich so oft an der Inclinationsnadel zeigen, und die auch an bestimmte Gesetze gebunden zu seyn scheinen, wenigstens sind sie in den Monaten November und December viel häufiger, als in den übrigen Jahreszeiten, und am gewöhnlichsten bei nasser Witterung. Aus eben

Digitized by Google

dieser Ursache glaube ich nicht, dafs sie kleinen Erschütterungen des Gebäudes zugeschrieben werden können, da derjenige Theil, in welchem der Apparat sich befindet, dagegen vollkommen gesichert ist, noch auch der durch Luftströmungen hervorgebrachten Bewegung, da sie bei Gelegenheit der Gewitterstürme und zur Zeit der Aequinoctialwinde sich weniger zeigen, als in der oben genannten Epoche. Vielleicht sind sie Folgen von schwachen Erdbeben, welche wahrscheinlich viel häufiger Statt haben, als die starken durch unsere Sinne oder andere noch unvollkommene Werkzeuge erkennbaren, und welche uns durch diesen höchst empfindlichen Apparat angezeigt werden. Die stärksten Schwingungen dieser Art sind wenigstens fast immer auch von starken Erdbeben begleitet, welche aber ihren Heerd oft in weit entlegenen Gegenden haben. So gab sich nach mehreren anderen ähnlichen Erfahrungen eine dieser Erscheinungen am 23. Jan. 1838 in auffallendem Grade kund; es gerieth nämlich, Abends zwischen $7^h\,33'$ und $7^h\,44'$ mittl. Zeit von Mailand, die Nadel in so heftige verticale Schwingungen, dafs ihr Schwingungsbogen auf der zu diesem Behufe angebrachten verticalen Scale scheinbar 27 Millimeter, oder nahe 10′ betrug, ohne dafs jedoch eine Erschütterung auf eine andere Weise hätte erkannt werden können. Nach zwanzig Tagen kam in den Zeitungen die Nachricht von dem bedeutenden Schaden, welchen ein an diesem Abende erfolgtes Erdbeben in Bukarest, Jassy, Odessa und anderen Gegenden angerichtet hatte. Nach den dort angegebenen Zeiten wurde die Erscheinung

in Jassy um $7^h\,42'$ mittl. Zeit von Mailand,
in Odessa um 7 45 - - - -

beobachtet, beide Beobachtungszeiten übereinstimmend mit dem bei uns bemerkten Eintritte der Erscheinung.

Diefs sind die vorzüglichsten Resultate, welche wir bis jetzt aus unseren Beobachtungen gezogen haben; ich

Digitized by Google

wünsche, dafs sie Ihrer Aufmerksamkeit nicht unwürdig sind, und hoffe, dafs durch Vergleichung mit den an anderen Orten angestellten ihr Interesse bedeutend gesteigert werden wird. Da ich noch nicht Zeit hatte, den Zusammenhang der magnetischen und atmosphärischen Erscheinungen näher zu untersuchen, so wurden den magnetischen Beobachtungen auch die meteorologischen beigefügt, damit jeder Leser selbst darüber seine Untersuchungen anstellen könne.

V. *Einige Thatsachen über die Reflexion der Schallwellen; von Hrn. N. Savart, Ingenieur-Oberstlieutenant.*

(*Compt. rend. T. VII p.* 1068.)

Nähert man sich während eines Geräusches einem Gegenstande, der dasselbe zu reflectiren vermag, so kann man bemerken, dafs mitten aus diesem Geräusch ein Ton hervortritt, und dafs derselbe an Höhe verschieden ist nach dem Abstand des Ohrs von dem reflectirenden Körper, nämlich tiefer oder höher, je nachdem dieser Abstand zu- oder abnimmt.

Verschiedene Umstände erleichtern die Beobachtung dieser Erscheinung. Man mufs das Daseyn eines Körpers von beträchtlicher Ausdehnung zwischen dem Beobachter und der Quelle des Geräusches vermeiden, damit ihm dieses mit möglichster Intensität zukomme. Es ist zweckmäfsig, zur reflectirenden Fläche eine fast senkrechte Wand zu wählen, indem diese Stellung der Fläche erlaubt, sich bequem zu nähern und zu entfernen; eine Mauer, eine Thür, eine Fensterscheibe erfüllen diese Bedingung. Der Abstand des Ohrs von der Wand kann von Null bis zwei oder drei Meter gehen; darüber hin-

Digitized by Google

aus würde aber der Ton zu tief seyn, um leicht gehört werden zu können.

Was das Geräusch betrifft, so mufs es eine solche Dauer haben, dafs die Beobachtung möglich sey. Dergleichen sind: das Rasseln eines auf Strafsenpflaster fahrenden Wagens; das Getöse eines Wasserfalls; das Sausen des aus einer engen Oeffnung mit Gewalt hervorschiefsenden Dampfs; das Wirbeln der Trommler; das Rauschen eines oder mehrer Bäume, deren Zweige und Blätter vom Winde bewegt werden; das Geräusch, welches aus dem sämmtlichen Lärm in einer grofsen Stadt hervorgeht; das Getöse des Meers; diefs liefert Töne von merkwürdiger Intensität.

Nachdem man die Fähigkeit, mitten in dem Geräusch die durch Reflexion gebildeten Töne zu unterscheiden, erlangt hatte, suchte man, welche Beziehung vorhanden sey zwischen den verschiedenen Graden ihrer Höhe und den entsprechenden Abständen des Ohrs von der reflectirenden Fläche.

Zu dem Ende wählte man eine ebene und senkrechte Mauer, und legte winkelrecht gegen sie einen getheilten Maafsstab, so dafs dessen Nullpunkt die Wand berührte. Dieser Maafsstab, der die Abstände des Ohrs von der Mauer anzugeben bezweckte, wurde in der angezeigten Lage befestigt, und war demnach gegen den Ausgangspunkt des Geräusches gerichtet. Hierauf näherte man, mit dem Gesicht gegen den Maafsstab, den Kopf so, dafs das eine Ohr der Mauer zugewandt war, während das andere verschlossen gehalten wurde. Mittelst eines Winkelmaafses, dessen eine Seite längs dem Maafsstabe verschoben wurde, während die andere an dem Kopfe lag, hinter der Ohrmuschel (*Pavillon de l'oreille*), erhielt man den Abstand dieses Organs von der Mauer, ein Abstand, der von dem entsprechenden Theilpunkt am Fufs des Winkelmaafses angegeben wurde.

Den bei der Einheit des Abstandes gehörten Ton

Digitized by Google

willkührlich *C* nennend [1]), bestimmte man mit Hülfe dieses Apparates die Abstände, bei welchen die übrigen Töne der diatonischen Scale gehört wurden. Die erhaltenen Töne finden sich in den beiden ersten Spalten der folgenden Tafel:

Töne.	Abstände des Ohrs von der Mauer. Gemessen.	Wellenlängen. Berechn., die von *C*=1.
Contra-*H*	1,07	$2{,}00\times\frac{8}{15}=1{,}067$
C (Ausgangspunkt)	1,00	$1{,}00\times 1=1{,}000$
D	0,90	$1{,}00\times\frac{8}{9}=0{.}889$
E	0,81	$1{,}00\times\frac{4}{5}=0{,}800$
F	0,76	$1{,}00\times\frac{3}{4}=0{,}750$
G	0,67	$1{,}00\times\frac{2}{3}=0{,}667$
A	0,61	$1{,}00\times\frac{3}{5}=0{,}600$
H	0,54	$1{,}00\times\frac{8}{15}=0{,}533$
c	0,50	$0{,}50\times 1=0{,}500$
d	0,45	$0{,}50\times\frac{8}{9}=0{,}444$
e	0,41	$0{,}50\times\frac{4}{5}=0{,}400$
f	0,38	$0{,}50\times\frac{3}{4}=0{,}375$
g	0,34	$0{,}50\times\frac{2}{3}=0{,}333$

Die dritte Spalte enthält die Länge der von jedem Ton der Scale erzeugten Wellen, ausgegangen dabei von der Annahme, dafs die Welle von *C* die Längen-Einheit sey. Da die Zahlen dieser dritten Spalte denen der ersten beinahe gleich kommen, so ist man zu dem Schlufs berechtigt, dafs der Abstand des Ohrs von der reflectirenden Ebene in einem beständigen Verhältnifs zu der Wellenlänge des bei diesem Abstande gehörten Tones stehe.

Um den Werth dieses Verhältnisses zu ermitteln, bediente man sich eines nach der Stimmgabel gestimmten Instruments. Man gab darauf den Ton *c* an und suchte auf dem Maafsstab den Punkt, wo das Ohr durch Reflexion denselben Ton *c* hörte. Dieser Punkt lag 55 Zoll von der Mauer. Da nun die Welle von *c* 48 Zoll

1) Nämlich ut_1 der französischen Tonbezeichnung. *P.*

Digitized by Google

lang ist, so ist das gesuchte Verhältnifs $\frac{55}{48}$=1,146. Andere Versuche gaben wenig von diesem abweichende Resultate.

Bei unmittelbarer Wahrnehmung eines Tones kann man sich seiner Quelle nähern, oder von ihr entfernen, ohne eine Aenderung an demselben zu bemerken, es sey denn in der Stärke, wenn die Entfernungen bedeutend verschieden sind. Nach dem Vorstehenden läfst sich aber vermuthen, dafs die reflectirten Töne eine andere Eigenthümlichkeit besitzen. Diefs führte natürlich zu der Untersuchung, was für Umstände die Reflexion eines einzelnen Tons begleiten. Zu dem Ende wurden die folgenden Versuche unternommen.

Es wurde eine Glocke auf einem Gestell befestigt, so dafs sie ungefähr 1,30 Meter über dem Boden und 40 bis 50 Meter von einer ebenen senkrechten Wand entfernt hing. Der Raum rings um diese Glocke war frei. Die Wellen, deren Mittelpunkt sie war, konnten sich demnach in allen Richtungen frei fortpflanzen, ausgenommen nach Seite der Wand, die zur Reflexion derselben bestimmt war. An der Wand befestigte man das Ende eines biegsamen Metallstreifens, dessen anderes Ende durch einen in den Boden eingeschlagenen Pflock gehalten wurde. Dieser Streifen war etwa 30 Meter lang, und, winkelrecht gegen die Wand, nach einer durch die Glocke gehenden Horizontalen ausgespannt. Wir wollen diese Gerade Reflexionsaxe nennen.

Nachdem die mit einem verstärkenden Gefäfs versehene Glocke durch einen Violinbogen in Schwingung versetzt worden, und dadurch einen starken und anhaltenden Ton gab, schritt man zum Beobachten, indem man das Ohr längs einer dem Streifen möglichst nahen Geraden fortführte.

Man bemerkte, dafs der Ton nicht in jedem Punkt der Reflexionsaxe eine gleiche Intensität hatte, dafs diese Intensität in mehren Punkten Null, in anderen aber sehr stark war, dafs die Punkte, wo sich diese Eigenthümlich-

Digitized by Google

keiten zeigten, eine unveränderliche Lage besafsen, und es demnach möglich war, sie auf dem Streifen zu bezeichnen, und ihre Zwischenräume zu messen.

Man sah sonach, dafs die Punkte, wo die Intensität Null war, auf der ganzen Länge der Reflexionsaxe fast gleiche Abstände unter einander hatten, dafs der Abstand zwischen zwei benachbarten Punkten gleich war der Länge der von dem bekannten Ton der Glocke erzeugten Welle; dafs die Punkte des Maximums der Intensität ebenfalls um eine Wellenlänge von einander abstanden und zwischen zwei Punkten von Null-Intensität in der Mitte lagen; endlich dafs die Intensität des Tons allmälig zu- oder abnahm, so wie das Ohr sich von einem Punkt der Null- oder der Maximum-Intensität entfernte.

Wir wollen die Punkte der Reflexionsaxe, wo die Intensität Null war, *Knoten*, und die, wo sie ein Maximum war, *Bäuche* nennen, auch die Abstände zwischen zwei benachbarten Knoten *Wellen* heifsen.

Folgende Tafel enthält die Resultate der Beobachtungen, die mit einer den Ton $\bar{c}\#$ gebenden Glocke angestellt wurden.

Reihenfolge der Knoten.	Abstand der Knoten von d. reflectirenden Ebene.	Wellenlänge.	Reihenfolge der Knoten.	Abstand der Knoten von d. reflectirenden Ebene.	Wellenlänge.
No. 1	0m,373		No. 12	7m,195	0m,619
2	1 ,000	0m,627	13	7 ,798	0 ,603
3	1 ,615	0 ,615	14	8 ,382	0 ,584
4	2 ,275	0 ,660	15	9 ,013	0 ,631
5	2 ,887	0 ,612	16	9 ,652	0 ,639
6	3 ,495	0 ,608	17	10 ,413	0 ,639
7	4 ,085	0 ,590	18	11 ,045	0 ,632
8	4 ,713	0 ,628	19	11 ,660	0 ,615
9	5 ,337	0 ,624	20	12 ,286	0 ,626
10	5 ,952	0 ,615	21	12 ,873	0 ,587
11	6 ,576	0 ,624	22	13 ,485	0 ,612

Digitized by Google

Reihenfolge der Knoten.	Abstand der Knoten von d. reflectirenden Ebene.	Wellenlänge.	Reihenfolge der Knoten.	Abstand der Knoten von d. reflectirenden Ebene.	Wellenlänge.
No. 23	14m,093	0m,608	No. 33	20m,348	0m,622
24	14 ,728	0 ,635	34	20 ,963	0 ,615
25	15 ,374	0 ,646	35	21 ,573	0 ,610
26	15 ,963	0 ,589	36	22 ,196	0 ,623
27	16 ,668	0 ,705	37	22 ,836	0 ,640
28	17 ,263	0 ,595	38	23 ,450	0 ,614
29	17 ,883	0 ,620	39	24 ,110	0 ,660
30	18 ,473	0 ,590	40	24 ,755	0 ,645
31	19 ,099	0 ,626	41	25 ,410	0 ,655
32	19 ,726	0 ,627			

Bei den ersten 16 Beobachtungen war die Temperatur 2° C., bei den übrigen 5°,5.

No. 1	0m,148		No. 3	1m,358	0m,642
2	0 ,716	0m,568	4	1 ,997	0 ,639

Temp. bei diesen letzten Beobachtungen =2° C.

Die Messung der Abstände des Ohrs von der reflectirenden Ebene erforderte, dafs man den Theil dieses Organs kannte, welcher der Sitz des Gehörs ist. In Ermanglung genauer Angaben über diesen Punkt, wurde vorausgesetzt, er befinde sich in der Höhlung des Labyrinths, wo der Gehörnerv sich entfaltet. Dieser Theil des Organs liegt beim Menschen in der Tiefe von ungefähr einem Zoll abwärts von der Apophysis mastoïdea, gegen welche bei unseren Beobachtungen die Seite des zur Angabe der Abstände dienenden Winkelmaafses gestützt war. Man addirte demnach einen Zoll oder 27 Millim. zu allen direct gemessenen Längen, und mit dieser nöthigen Correction sind die in obiger Tafel enthaltenen Resultate schon versehen.

Es ist überflüssig, zu sagen, dafs der Stand der Glocke, oder besser die Entfernung derselben von der reflectirenden Wand, keinen merklichen Einflufs auf die

Digitized by Google

beobachteten Erscheinungen hat. So z. B. konnte man, während das Ohr sich an einem Knoten befand, die Glocke eine bedeutende Strecke auf der Reflexionsebene hin- und herführen, ohne dafs diefs in der Lage dieses Knotens eine Veränderung hervorbrachte.

Die vorstehende Tafel giebt zu mehren Bemerkungen Anlafs.

I. Da die Welle des Tons $\bar{c}$ 24 Zoll lang ist, so hat die des Tons $\bar{c}\#$ der Glocke eine Länge von

$$24'' . \tfrac{24}{25} = 0^m,650 . \tfrac{24}{25} = 0^m,624.$$

Die in der dritten und sechsten Spalte der Tafel angeführten Wellenlängen entfernen sich im Allgemeinen von $0^m,624$, allein die Unterschiede sind bald im Mehr, bald im Weniger.

Betrachtet man zunächst die 16 bei der Temperatur 2° C. erhaltenen Resultate und subtrahirt vom Abstande

des 16ten Knotens	$9^m,652$
den Abstand des ersten	0 ,373
so giebt der Unterschied	$9^m,279$
dividirt durch die Anzahl der zwischen diesen Knoten liegenden Wellen, d. h. durch 15,	
als mittlere Länge jeder dieser 15 Wellen	$0^m,6186.$

Eine ähnliche Rechnung läfst sich über die bei 5°,5 C. angestellten Beobachtungen machen.

Der 41ste Knoten liegt bei	$25^m,410$
davon ab den Abstand des ersten	0 ,373
bleibt für die Länge von 40 Wellen	$25^m,037$
folglich für die mittlere Wellenlänge bei 5°,5 C.	$0^m,6259.$

Man sieht, dafs in Rücksicht auf die Temperatur-Unterschiede diese Länge sich sehr der berechneten $0^m,624$ nähere.

II. Man wird bemerkt haben, dafs wir, bei eben gemachter Berechnung der mittleren Wellenlänge aus den Interferenzen, die erste Welle von der Zahl derjenigen ausschlossen, die zur Bestimmung der gesuchten Länge

Digitized by Google

Länge beitragen müssen. Der Grund zu dieser Ausschliefsung liegt in dem bedeutenden Unterschiede zwischen der Länge dieser ersten Welle und der der übrigen. Die erste beträgt nur $0^m,373$, während die mittlere Wellenlänge $0^m,6186$ ist.

Die erwähnte Eigenthümlichkeit zeigte sich bei allen Versuchen, die angestellt wurden. Eine Glocke, die den Ton $\bar{a}$ gab und bei 7° C. Temperatur eine mittlere Wellenlänge von $0^m,3953$ lieferte, bildete die erste Welle nur von $0^m,258$ Länge.

III. Bei jeder Welle ist die erste Hälfte gröfser als die zweite. Doch findet bei der ersten Welle das Gegentheil statt. Diefs sieht man leicht aus der Annäherung einiger mit der Glocke $\bar{c}\#$ erhaltenen Resultate:

	Abstände von der Wand.	Länge der halben Wellen.
Wand	$0^m,000$	
Erster Bauch	0 ,148	$0^m,148$
Erster Knoten	0 ,373	0 ,225
Zweiter Bauch	0 ,716	0 ,343
Zweiter Knoten	1 ,000	0 ,283
Dritter Bauch	1 ,358	0 ,358
Dritter Knoten	1 ,615	0 ,257
Vierter Bauch	1 ,997	0 ,382
Vierter Knoten	2 ,275	0 ,278

Reihenfolge der Wellen.	Erste Halbwellen.	Zweite Halbwellen.
No. 1	$0^m,148$	$0^m,225$
2	0 ,343	0 ,283
3	0 ,358	0 ,257
4	0 ,382	0 ,278

IV. Der Abstand des zweiten Bauchs von der Wand beträgt $0^m,716$. Da die mittlere Wellenlänge $=0^m,6186$ ist, so findet man 1,15 als Verhältnifs der ersten dieser Zahlen zur zweiten.

Erinnert man sich andererseits, dafs 1,146 das Ver-

Digitized by Google

hältnifs ist zwischen dem Abstand des Ohrs von der reflectirenden Ebene und der Wellenlänge des in diesem Abstand gehörten Tons, wenn dieser aus einem Geräusch entsteht, so mufs man aus der geringen Verschiedenheit beider Zahlen schliefsen, dafs bei einem Geräusch das Ohr des Beobachters sich im zweiten Bauch der durch Interferenz erzeugten Wellen befindet. Diefs erklärt, weshalb die Höhe des inmitten eines Geräusches durch Reflexion gehörten Tons von dem Abstande des Beobachters von der reflectirenden Wand abhängt.

Die vorhergenannten Thatsachen werden nicht von der Natur des angewandten vibrirenden Körpers bedingt. Die Wiederholung der Versuche mit anderen, entweder höheren oder tieferen Glocken, mit Orgelpfeifen oder mit Saiten, führte zu ähnlichen Resultaten.

Die Anwendung von Saiten gab Anlafs zur Beobachtung einer anderen Thatsache, die ihnen zwar nicht ausschliefslich eigen ist, die sie aber auf eine merkwürdige Weise darthun.

Wenn man, während eine Saite einen anhaltenden Ton giebt, das Ohr in mehre Punkte der Reflexionsaxe bringt, so hört man nach einander und in einer regelmäfsigen Ordnung alle harmonischen Töne, welche die Saite hervorbringen kann.

Was dazu beiträgt, diesen Versuch auffallend zu machen, ist: dafs, da die harmonischen Töne einer Saite musikalische Töne sind, das Ohr die obere Prime unterscheidet. Auch braucht man sich nur mit den harmonischen Tönen einer Glocke oder irgend eines anderen vibrirenden Körpers vertraut zu machen, um sie sogleich mit derselben Leichtigkeit zu erkennen und sich ihres gleichzeitigen Daseyns zu versichern.

So wie man demnach mittelst Reflexion der Schallwellen alle ein Geräusch zusammensetzenden Töne hören kann, eben so kann man durch dasselbe Mittel jeden

Digitized by Google

der Töne, die nothwendig einen erzeugten Ton begleiten, abtrennen und untersuchen.

Diese Beobachtung liefert ein Verfahren zur Zergliederung der Ursachen, welche den Unterschied des Klanges verschiedener Instrumente bewirken.

Zuvor hat man gesehen, dafs die Glocke $\overline{c}\#$ bei der Temperatur 5°,5 Wellen liefert, die im Mittel, aus 40 Wellen bestimmt, eine Länge von 0m,6259 haben. Multiplicirt man diese Länge mit der Zahl der Schwingungen, welche die Glocke in einer Secunde macht, so hat man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen. Nun ist der Ton $\overline{c}$ das Resultat von 512 Schwingungen, der Ton $\overline{c}\#$ das von $512 \times \frac{25}{24} = 533{,}33$. Das Product der beiden Zahlen 0m,6259 und 533,33 ist gleich 333m,81.

Die Formel $V = 333^m{,}44\sqrt{1 + 0{,}00375 . t}$, mittelst welcher die Schallgeschwindigkeit bestimmt wird, giebt, für $t = 5°{,}5$ C., $V = 336^m{,}86$. Der von uns gefundene Werth ist um 3m,05 kleiner.

Wenn in den von uns angewandten Angaben ein Fehler ist, so kann er nur in der der Glocke beigelegten Zahl von Schwingungen liegen, eine Zahl, welche aus dem Ton $\overline{c}\#$ gefolgert und nicht direct bestimmt wurde. Die folgende Berechnung ist von dieser Fehlerquelle frei. Durch sehr sorgfältig angestellte Versuche bestimmte man die Zahl der Schwingungen, welche eine zweite Glocke, deren Ton etwas höher als $\overline{\overline{c}}$ war, in einer Secunde ausführte. Diese Zahl war 1043. Bei der Temperatur 9° war die mittlere Wellenlänge, bestimmt aus der gesammten Länge von 90 Wellen, 0m,324. Diefs giebt für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach der Reflexionsaxe 337m,93. Aus der obigen Formel ergiebt sich $V = 339^m{,}01$. Auch diese Geschwindigkeit ist gröfser als die unsere, um 1m,08.

Alles bisher über die Reflexion der Schallwellen

Gesagte setzt voraus, der Beobachter befinde sich zwischen dem schwingenden Körper und der reflectirenden Wand. Zur Vervollständigung dieser Untersuchung hat man auch den Fall untersucht, wo die Tonquelle zwischen dem Beobachter und der reflectirenden Wand liegt.

Nichts ist leichter, als diesen letzteren Fall zu verwirklichen. Man braucht nur ein Stück Papier zwischen den Fingern zu zerknittern, und während des verworrenen Geräusches, welches daraus entspringt, die Hand mit diesem Papier der Wand zu nähern. Man hört einen Ton aus dem Geräusch hervor, dessen Höhe mit dem Abstande von dem Papiere schwankt. Die hohen Töne entsprechen den kleineren Abständen, die tiefen den gröfseren.

Hier ist, wie man sieht, die Stellung des Beobachters, oder vielmehr des Ohres gleichgültig, und nur die des schwingenden Körpers kommt in Betracht. Die Rollen sind vertauscht.

Nimmt man statt des Papiers oder irgend eines anderen geräuschmachenden Körpers eine schwingende Glocke und bringt diese in verschiedene Abstände von der ebenen Wand, so hört man sogleich den Ton dieser Glocke. Allein bei einem gewissen, für jede Glocke besonderen Abstand bemerkt man auch, dafs der Ton ein Maximum von Intensität annimmt. Ich maafs diesen Abstand für drei verschiedene Glocken, welche die Töne $\overline{e}$, $\overline{a}$ und $\overline{\overline{d}}$ gaben.

Töne der Glocken.	Abstand der Glocken von der Wand.
$\overline{e}$	200 Millim.
$\overline{a}$	130 -
$\overline{\overline{d}}$	35 -

Diese Resultate zeigen, dafs durch die Gegenwart der Wand die tiefen Töne bei gröfseren Abständen

Digitized by Google

mehr verstärkt werden, als die hohen. Es scheint demnach klar, dafs, wenn in dem Versuch mit dem Blatt Papier bei jedem Abstand des Papiers von der Wand ein anderer Ton gehört wird, diefs von einer Verstärkung dieses Tons durch die Nachbarschaft der Wand herrührt.

Ebene Flächen besitzen demnach die Eigenschaft, die Töne zu verstärken, und sie bilden gewissermafsen eine besondere Klasse von verstärkenden Gefäfsen.

Es war interessant, zu untersuchen, wie Gefäfse, welche vermöge ihrer Natur drei Dimensionen haben, zwei derselben verlieren können, ohne dadurch die eben betrachtete Eigenschaft einzubüfsen.

Dahin gelangte man, als man folgweise Gefäfse oder Röhren von immer gröfserem Durchmesser nahm, und die Tiefe suchte, welche nöthig war, damit sie den Ton einer Glocke verstärkten. Da diese Röhren mit beweglichen Böden versehen waren, so hatte diese Bestimmung keine Schwierigkeit. Mit den drei eben erwähnten Glocken wurden folgende Resultate erhalten:

Durchmesser der verstärkenden Gefäfse.	Tiefe der Gefäfse für:		
	Glocke $\overline{e}$.	Glocke $\overline{a}$.	Glocke $\overline{\overline{d}}$.
15mm		203mm	70mm
29	261mm	178	61
61	239	162	48
81	231	150	
106			37
107		140	
115	210		
124		132	35
148		131	35
166		130	
180		130	
206		130	
255	201		
348	200	130	35

Digitized by Google

Man sieht, dafs, so wie der Durchmesser der Röhren wächst, ihre Tiefe abnimmt, und dafs diefs Gesetz gültig ist, bis der Durchmesser eine gewisse Gränze erreicht hat, über welche hinaus eine Zunahme der Tiefe gleichgültig wird, d. h. dafs von dieser Gränze ab die Wandung des Gefäfses keinen Einflufs mehr hat, und dieses alsdann auf eine blofse Ebene reducirt ist.

Die nämlichen Versuche führen noch zu diesem Resultat: Die Röhrentiefen, bei welchen die Wandungen anfangen nicht mehr verstärkend zu wirken, sind genau gleich den Abständen, welche einen schwingenden Körper von einer ebenen Wand trennen müssen, wenn diese den erzeugten Ton verstärken soll.

Resultate.

Wenn die von einem schwingenden Körper ausgehenden Schallwellen eine ebene Fläche treffen und darauf längs einer gegen ihren Ausgangspunkt gerichteten Axe zurückgeworfen werden, so bildet sich längs dieser Axe durch das Zusammentreffen der directen mit den reflectirten Wellen, oder anders gesagt, durch Interferenzen, ein System von Wellen, die keine fortschreitende Bewegung zu haben scheinen (stehende Wellen. *P.*), d. h. wenn das Ohr längs dieser Axe fortgeführt wird, so gewahrt es Knoten, Bäuche und intermediäre Punkte, an welchen die Schallstärke zunimmt, so wie es sich mehr einem Bauche nähert.

Diese Unbeweglichkeit der merkwürdigen Punkte in den Wellen erlaubt, die Lage derselben auf der Reflexionsaxe zu bezeichnen, und man findet alsdann durch Messung der Länge der festen Wellen, dafs sie gleich ist der der directen, so dafs das Product aus dieser Länge in die Zahl der Schwingungen, welche der Körper in einer gegebenen Zeit vollbringt, gleich ist dem Raum, welchen eine directe Welle in derselben Zeit durchläuft.

Digitized by Google

Jedoch macht die erste Welle, die dicht an der reflectirenden Wand gebildet, eine Ausnahme von dieser Regel. Sie ist viel kleiner als alle übrigen [1]).

Das eben erwähnte Wellensystem ist nicht das einzige, welches ein schwingender Körper erzeugt. Es giebt zugleich so viele, als der Körper harmonische Töne hat, und jedes derselben ist denselben Gesetzen wie das erste unterworfen. Die Interferenzen finden also nur unter Wellen von gleicher Länge statt.

Was man, in Bezug auf die harmonischen Töne, in geringer Zahl bei einem schwingenden Körper beobachtet, zeigt sich auch bei allen gleichzeitigen Tönen, die ein Geräusch zusammensetzen.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich ein Mittel, einen Ton zu zerlegen, die gröfsere oder geringere Reinheit desselben zu erkennen, und vielleicht die Ursache des ihm eigenthümlichen Klanges aufzufinden. — Dieselben Mittel lassen sich auch zur Zerlegung eines Geräusches anwenden.

Endlich haben ebene Flächen die Eigenschaft, einen jeden Ton zu verstärken; allein dazu mufs der schwingende Körper einen gewissen Abstand von der Fläche haben, einen Abstand, der nach der Höhe des Tons verschieden ist. Daraus folgt, dafs, wenn man einen geräuschmachenden Körper allmälig einer ebenen Fläche nähert, jeder der Töne, die zur Bildung dieses Geräusches beitragen, für sich gehört werden wird.

1) Sie ist aber auch keine ganze, sondern nur eine *halbe* Welle, und übertrifft an Länge die übrigen Halbwellen. *P.*

Digitized by Google

VI. *Ueber die Farben doppelter Flächen in Distanz; von Hrn. Babinet.*

(*Compt. rend. T. VII p.* 694.)

I. Doppelte Flächen in convergirendem Lichte.

Beim experimentellen und theoretischen Studium der *Diffraction in convergirendem* Lichte, deren Phänomene und Berechnung wesentlich von denen der gewöhnlichen Diffraction abweichen, wurde ich veranlafst, eine durchsichtige Platte von parallelen Seiten einzuschalten in die Bahn von convergirenden Strahlen, die zum Brennpunkt einer Linse gingen, um von dem im anderen Brennpunkt befindlichen Lichtpunkt ein Bild zu geben. Wie wenig matt oder mit Staub bedeckt, mit einem Worte strahlend, die Flächen dieser Platten auch seyn mögen, so erfolgt doch aus dieser Einschaltung, bei senkrechter Incidenz, um das Bild des Lichtpunkts eine Reihe concentrischer Ringe, deren Durchmesser mit dem Abstand der Platte vom Brennpunkt der Linse wächst und mit deren Dicke abnimmt. Wenn beide Flächen mit milchigem Wasser (ich wende Dextrin-Firnifs dazu an) zweckmäfsig getrübt werden, erhält man die Farbenringe von guter Beschaffenheit. Ringsum die glänzende Mitte, die vom Brennpunkt-Bilde eingenommen wird, ist ein kreisrunder weifser Raum, welcher sich zunächst in einen rothen Ring verläuft, und dann in andere Farbenringe, welche die Newton'sche Ordnung befolgen.

Neigt man die Platte, so hören die Ringe auf concentrisch mit dem Brennpunkt-Bilde zu seyn; es bildet sich ein weifser Ring, dessen Umfang beständig durch dieses Bild geht. Dieser Hauptring wird in- und auswendig begleitet von mehren concentrischen Ringsystemen, deren Farben, vom weifsen Ringe ab, denen der Ringe

Digitized by Google

um den leuchtenden Mittelpunkt im Fall der senkrechten Incidenz ähnlich sind; der Mittelpunkt dieses Hauptringes liegt auf dem Perpendikel, welches vom Brennpunkt auf die parallelflächige Platte gefällt wird.

Wenn die Ringe durch eine brechende Platte gebildet werden, ist ihre Formel:

$$r = a\sqrt{\frac{2\lambda m}{e}\left(1+\frac{e}{ma}\right)};$$

darin ist r der Halbmesser des ersten Ringes, a der Abstand der Hinterfläche vom Brennpunkt, λ die Wellenlänge (*l'intervalle fondamental des interférences*), m das Brechungsverhältnifs und e die Dicke der Platte oder der Abstand ihrer beiden Flächen.

Nimmt man statt der brechenden Platte, oder vielmehr statt ihrer beiden strahlenden Flächen, zwei parallele, mit etwas Firnifs getrübte Glimmerblättchen von demselben Abstand, sowohl unter sich, als vom Brennpunkt-Bilde, so ist die Formel:

$$r = a\sqrt{\frac{2\lambda}{e}\left(1+\frac{e}{a}\right)},$$

in der die Buchstaben die frühere Bedeutung haben. Mit $a = 100$ Millim., $e = 10$ Millim. und $\lambda = 0{,}0005$ findet man r etwas über 1 Millim.

Offenbar werden die Ringe erzeugt durch Interferenz der von der ersten Fläche zerstreut ausgehenden und rund herum den Brennpunkt fortgepflanzten Strahlen mit denen, die, blofs beim Austritt aus der Platte, von der zweiten Fläche, zerstreut werden. Jeder Punkt in der Nähe des erleuchteten Brennpunkts empfängt alsdann eine Unzahl doppelter Strahlen, von denen die Rechnung nachweist, dafs sie paarweise, je nach dem Abstand dieses Punkts vom Brennpunkt-Bilde, zugleich ganz im Accord oder in Opposition stehen.

Digitized by Google

II. Versuch mit zwei Drähten.

Um ein einfacheres Phänomen zu erhalten, um statt unzählig vieler nur zwei interferirende Strahlen zu haben, bildete ich im Brennpunkt einer cylindrischen Linse eine Lichtlinie, und fing das divergirende Licht mit zwei polirten Metalldrähten auf, die unter sich und mit der Lichtlinie parallel ausgespannt waren. In diesem Fall müssen die drei Linien fast in Einer Ebene liegen, sonst würde man genöthigt seyn, zwischen den beiden zur Zerstreuung des Lichts bestimmten Drähten einen nur geringen Abstand zu lassen. Stellt man dann das Auge oder den Brennpunkt der Ocular-Lupe an einen solchen Punkt, dafs der Abstand der Lichtlinie von einem der Drähte plus dem Abstand dieses Drahts vom Auge gleich ist dem Abstand der Lichtlinie von dem andern Draht plus dem Abstand dieses Drahts vom Auge, so ist klar, dafs dann Auge und Lichtlinie die beiden Brennpunkte einer Ellipse sind, deren Axe die Summe der genannten Abstände ist. Da die von den beiden Drähten reflectirten Strahlen einen gemeinschaftlichen Ursprung haben, so werden sie in diesem und den benachbarten Punkten interferiren und wahrnehmbare Fransen geben, sobald der Winkel, den sie mit einander bilden, nicht zu grofs ist. Die Formel wird dieselbe seyn wie bei der doppelten Glimmerfläche, wenn man den Abstand dieser beiden Flächen ersetzt durch den Zwischenraum der Metalldrähte, gemessen senkrecht auf die Strahlen, welche sie nach den Interferenzfranzen hin reflectiren. Die Messung der Fransen durch ein vor der Ocular-Lupe aufgestelltes Glas-Mikrometer giebt auch dasselbe Resultat wie die Messung des Halbmessers der Ringe. Bei diesem Versuch mufs man, wenn man Fransen von etwas lebhaftem Glanze haben will, keine Ocular-Lupe von zu kurzem Brennpunkt nehmen.

Digitized by Google

III. Newton's Farben dicker Platten.

Neigt man bei dem bekannten Versuche Newton's über die Farben dicker Platten den Spiegel auf die Weise, dafs das reflectirte Licht nicht durch die Oeffnung zurückgeht, durch welche die einfallenden Strahlen eingetreten sind, so bemerkt man einen weifsen Lichtring, der beständig durch die Oeffnung und durch das vom Spiegel reflectirte Licht geht. Dieser weifse Ring wird in- und auswendig von farbigen Ringen begleitet; und das Phänomen ist dasselbe wie das bei einer dicken Platte in convergirendem Lichtbündel, wenn die Platte geneigt wird. Es war also ziemlich natürlich, den Zusammenhang beider Erscheinungen aufzusuchen. Dieſs habe ich später gethan, und in der That kann man von der einen zur andern übergehen, wenn man erwägt, dafs bei dem Newton'schen Versuch der Spiegel die Strahlen convergirend macht, nachdem sie die erste Fläche durchdrungen haben, dafs sie, nach ihrer Reflexion an dem Spiegel, diese erste Fläche abermals durchdringen, und dafs die Farben erzeugt werden durch Interferenz der an der ersten Fläche des Glasspiegels zerstreuten und von der concaven Fläche regelmäfsig zurückgeworfenen Strahlen mit denen, die erst nach ihrer Rückkehr vom Spiegel zerstreut werden, wobei die einen und die anderen sowohl den Abstand des Lichtpunkts von der Vorderfläche des Spiegels, als auch die Dicke der dicken Platte, welche diesen Spiegel bildet, zwei Mal durchlaufen.

Bekanntlich hat Newton diese Ringe auf die Ringe dünner Platten bezogen. Von ihnen sowohl wie von dem Versuch des Duc de Chaulnes geben gegenwärtig die Interferenzen die wahre Theorie. Um diesen Auszug nicht zu sehr zu verlängern, verweise ich auf die mathematischen Noten, die das Fundament davon enthalten. Man wird daraus ersehen, dafs diese Formeln nicht nur mit den Messungen von Newton stimmen, sondern

Digitized by Google

auch mit denen im 4ten Bande des *Traité* von Herrn Biot, worin eine sehr schätzbare Arbeit der HH. Biot, Pouillet und Deflers, die jeder neuen Untersuchung in diesem Zweige der Physik überhebt. Ueberdiefs findet man darin einen Versuch des Hrn. Pouillet, welcher für jede andere Theorie als die der Interferenzen sehr schwierig seyn dürfte. Ich werde im folgenden Paragraph von ihm handeln.

IV. Versuch des Herrn Pouillet.

Vor einen metallenen Hohlspiegel stelle man in zweckmäfsiger Entfernung den *geradlinigen* Rand eines Schirms auf; man erhält dann durch Reflexion kreisrunde Ringe im gewöhnlichen Brennpunkt des Spiegels [1]). Nach der Interferenztheorie bieten diese Ringe keine Schwierigkeit dar. Sie hängen nur ab von den individuellen Systemen der zum Schirm zurückkehrenden Doppelstrahlen, und blofs die Helligkeit der Ringe hängt von ihrer Zahl ab. Ein gerader Draht giebt, wie der Rand eines Schirms, ebenfalls kreisrunde Ringe von gleichem Durchmesser, wenn der Draht gleichen Abstand vom Spiegel hat wie der gerade Rand des Schirms. Es bleibt also kein Zweifel an der Erklärung dieser sonderbaren Thatsache, und dieselbe Formel ist auch auf den Versuch des Duc de Chaulnes anwendbar.

V. Versuch des Herrn Quetelet.

Macht man eine gewöhnliche Fensterscheibe blind, indem man schwach auf sie haucht, oder sie mit etwas Staub oder Sägespänen bestreut (Lycopodium oder Staub von gleich grofsen Körnchen mufs man vermeiden, weil sie wegen dieser Gleichheit andere Ringe geben), so sieht man zu beiden Seiten des Bildes eines Kerzenlichts, welches man durch die dicht am Auge und etwas seit-

1) Biot, *Traité T. IV*, und die Noten zur gegenwärtigen Abhandlung (die aber noch nicht in Ausführlichkeit bekannt gemacht ist).

Digitized by Google

wärts gehaltene Scheibe betrachtet, eine schöne Reihe gekrümmter Farbenfransen, in welchen die Flamme die Mitte eines weifsen Streifens einnimmt, begleitet zu beiden Seiten von Fransen mit periodischen Farben. Es ist leicht ersichtlich, dafs diese Fransen aus den Strahlen entstehen, welche die Dicke des Glases zwei Mal durchlaufen haben, die einen zerstreut beim Eintritt und, nach der Reflexion, in einer andern Richtung als die der Hauptreflexion zurückkehrend, die anderen zerstreut ihrerseits am Boden der Scheibe durch dieselbe Fläche und in Richtung mit den ersteren zusammenfallend. Die Theorie dieser krummen Fransen oder Ringe ist noch einfacher als die der Ringe der in convergirendes Licht gebrachten dicken Platten, denn der Ausdruck für ihren Halbmesser ist linear, keine Wurzelgröfse wie bei jenen.

Es scheint, dafs es leicht seyn müfste, die Fransen des Hrn. Quetelet mit einer matt geschliffenen und fast senkrecht zwischen der Kerze und dem Auge aufgestellten Glasplatte hervorzubringen; indefs ist mir diefs noch nicht geglückt, vielleicht weil es nöthig ist, dafs Auge und Kerze gleichen Abstand von der Platte haben, um die gewöhnlichen Umstände des ursprünglichen Versuchs besser nachzuahmen.

VI. Ringe gewisser Glimmerblättchen.

Ich beschliefse diese Abhandlung durch eine hieher gehörige Thatsache, die uns die Natur in gewissen Exemplaren des gewöhnlichen zweiaxigen Glimmers darbietet. Als ich die Phänomene der Asterie beim Glimmer studirte, wo sie sehr mannigfaltig sind und an das Spiel des Kaleidoskops erinnern, fand ich, dafs wenn man durch gewisse Theile gewisser Glimmer nach einer Kerzenflamme sieht, sich Farbenringe bilden concentrisch mit einem schwarzen Ringe, dessen Umfang wie der des weifsen Kreises (*cercle parhélique*) [1]) in anderen Kry-

1) Annalen, Bd. XXXXI S. 123 und 128. *P.*

stallen, beständig durch die Kerzenflamme geht, während sein Mittelpunkt zusammenfällt mit dem Perpendikel, gefällt von der Mitte des Auges auf die Platte, welche die Ringe erzeugt.

Die Erklärung dieser Farben scheint sich sogleich an die des Versuchs No. I anzuschliefsen, allein es bleibt noch zu errathen, was hier die Convergenz der Strahlen bewirkt. Ist es eine spiegelnde Doppel-Reflexion an einer zufällig im Glimmerblättchen erzeugten concaven Fläche, oder vielmehr eine Concavität, entstanden durch eine innere Bauchung oder Aufschwellung? Ich konnte diefs nicht entscheiden, wiewohl ich einerseits mehre dieser Blättchen zerschnitt und andererseits, doch eben so vergebens, Blättchen diese optische Beschaffenheit dadurch zu geben suchte, dafs ich sie mit einem convexen und wohl polirten Hammer schlug. Endlich habe ich auch, gleichfalls ohne Erfolg, künstliche Combinationen von krummen und ebenen Linsen versucht. Ich mufs indefs bekennen, dafs ich auf diese Hülfsversuche nicht so grofsen Werth gelegt habe, um ihnen die nöthige Zeit und Mühe zu schenken.

VII. *Ueber die Absorption in farbigen doppeltbrechenden Mitteln; von Hrn. Babinet.*

(Vom Verfasser gemachter Auszug seiner Abhandluug. *Compt. rend. T. VII p.* 832.)

Die Absorption in farbigen doppeltbrechenden Mitteln weicht wesentlich ab von der gewöhnlichen Erscheinung, auf welche sich die eigenen Farben der Körper beziehen. Hier, wie in vielen anderen Theilen der neueren Optik, rühren die ersten Beobachtungen, die, welche die Entdeckung ausmachen, von Hrn. Arago her. Er zeigte, dafs das polarisirte Licht in farbigen doppeltbrechenden

Digitized by Google

Mitteln, namentlich im gelblichen Schwerspath, Farben entwickelt, die nach der Richtung seines Durchgangs durch den Krystall verschieden sind. Herr Brewster und vor allem Hr. Biot studirten darauf die Erscheinung, ohne indefs das Gesetz derselben festzustellen. In einer früher der Academie übergebenen Notiz meldete ich, dafs von den farbigen doppeltbrechenden Krystallen die sogenannten *negativen* oder *repulsiven*, wie Kalkspath, Turmalin, Sapphir, vorzugsweise den *ordentlichen* Strahl absorbiren, während die *positiven* oder *attractiven*, wie Bergkrystall, Zirkon, Apophyllit, vorzugsweise den *aufserordentlichen* Strahl auslöschen und ein partiell wie der ordentliche Strahl polarisirtes Licht durchlassen [1]). Es giebt indefs einige Ausnahmen, wie der Beryll, aber nicht der Smaragd. Endlich führte mich, in der Abhandlung über die optischen Eigenschaften der Minerale [2]), der Dichroïsmus zur Aufstellung des Gesetzes der Erscheinung, auf dessen Beweis sich die Versuche der gegenwärtigen Abhandlung beziehen.

Jeder farbige doppeltbrechende Krystall, der von *neutralem* Licht beleuchtet wird, läfst, so kann man annehmen, eine gewisse Menge farbigen Lichts *unpolarisirt* und, unabhängig von seiner optischen Axe (oder seinen optischen Axen), frei nach allen Richtungen durch (und in Bezug auf dieses Licht verhält er sich wie jedes andere farbige Mittel) und überdiefs eine gewisse Menge Licht, *polarisirt* nach dem Biot'schen Gesetz für die zweiaxigen Krystalle. Da diese letztere Menge nothwendig veränderlich ist, wenn man *polarisirtes* Licht durch den Krystall gehen läfst, oder wenn man das durchgelassene Licht mit einem doppeltbrechenden Apparat zerlegt, so entspringt daraus (wenn dieses veränderliche Licht selber farbig ist) eine zahlreiche Reihe von Farbentönen,

1) Annalen, Bd. XXIII S. 447. *P.*

2) Annalen, Bd. XXXXI S. 118. *P.*

Digitized by Google

von dem ab, wo in Folge der Auslöschung des polarisirten Lichts das unpolarisirte allein durchgeht, bis zu dem, welcher aus der Mischung des unpolarisirten und des gesammten polarisirten Lichts hervorgeht. Diese beiden äufsersten Fälle allein sind unter dem Namen der *Dichroïsmus* aufgeführt; in Wirklichkeit sind aber die farbigen doppeltbrechenden Krystalle mit einer und mit zwei Axen *polychroïtisch*. Die folgende Regel giebt den Farbenton eines jeglichen Krystalls.

Man nehme die Farbe des den Krystall nach allen Richtungen gleichmäfsig durchdringenden unpolarisirten Lichts, und die nach Richtung der Axe oder Axen veränderliche polarisirte Farbe, welche der Krystall in einer gegebenen Richtung und nach einem gegebenen Azimuth durchläfst. Die nach den gewöhnlichen Formeln für Farbenmischungen sich ergebende Farbe wird die wirkliche des Krystalls seyn. Diefs geht aus einigen Versuchen hervor, die in meiner Abhandlung ausführlich beschrieben sind.

So ist das Phänomen der chromatischen Absorption polarisirter Mittel auf die gewöhnliche Absorption zurückgeführt; letztere aber fährt fort, mit der Dispersion [1]), der Farbenmischung und dem Nicht-Einflufs der Bewegung der Erde auf gewisse optische Erscheinungen, vier grofse Schwierigkeiten in der Lichtlehre zu bilden, die indefs vielleicht nicht unübersteiglich sind, weil, vor Fresnel, noch eine fünfte unerklärliche Klasse von Erscheinungen, die Diffraction, vorhanden war [2]).

1) Der Verfasser scheint also Cauchy's Arbeiten nicht zu kennen, oder wenigstens nicht anzuerkennen. *P.*

2) Die Diffraction ist doch wohl nicht der einzige Knoten, den Fresnel glücklich gelöst hat! *P.*

Digitized by Google

VIII. *Ueber eine neue Art von Polarität in homogenem Licht; von Sir David Brewster.*

(Aus dem Berichte über die letzte Versammlung britischer Naturforscher zu New-Castle, im »*Athenaeum*« 1838 *No.* 566 *p.* 624.)

In der letzten Sitzung der Versammlung gab ich einen Bericht von einer *neuen Eigenschaft des Lichts*, welche keine Erklärung zuliefs. Seit der Zeit habe ich Gelegenheit gehabt, die Versuche zu wiederholen und abzuändern. Da ich hiebei gefunden, dafs dieselbe Eigenschaft in einer Reihe analoger, aber verschiedener Erscheinungen auftritt, so stehe ich nicht an, diese Eigenschaft des Lichts als Anzeige einer neuen Art von Polarität der einfachen Elemente des Lichts, des *polarisirten* wie des *unpolarisirten*, zu betrachten.

Bei dem ursprünglichen Versuche kamen zwei Bündel vollkommen homogenen Lichts, die von demselben Theil eines wohlausgebildeten Spectrums ausgingen, zur Interferenz, nachdem das eine von ihnen, in Folge des Durchgangs durch eine dünne Glasplatte, eine Verzögerung erlitten hatte. Die Fransen waren aufserordentlich schwarz, aber keine Farbenerscheinungen sichtbar.

Ich war begierig zu sehen, was geschehen würde, wenn das verzögerte Bündel durch die Ränder (*edges*) verschiedener sehr wenig in Dicke abweichender Platten ginge, so dafs verschiedene Theile von ihm verschiedene Grade von Verzögerung erlitten; denn der vorhergehende Versuch berechtigte mich, eine Reihe übergreifender Streifen und Linien von verschiedener Breite zu erwarten.

Bei Anstellung eines solchen Versuchs stiefs ich indefs auf grofse Schwierigkeiten, und jede Bemühung, solch eine Reihe dünner Ränder zu combiniren, schlug fehl. Ich nahm daher meine Zuflucht zu blättrigen Kry-

Digitized by Google

stallen, und in einer zufällig abgespalteten Platte *Gyps* erhielt ich die gewünschte Combination von Rändern (*edges*). Als ich durch diese Platte, auf die in meiner früheren Mittheilung beschriebene Weise [1]), nach einem vollkommenen Spectrum schaute, sah ich zu meiner Ueberraschung quer durch das ganze Spectrum eine *prächtige Reihe von Streifen und Linien*, die bei der geringsten Neigung der Platte ihre Lage und Gestalt (*Character*) änderten. Was mich indefs am meisten überraschte, war: dafs das Spectrum dieselben Erscheinungen zeigte, wie wenn absorbirende Media darauf gewirkt hätten; wir haben hier demnach *dunkle Linien* und die Wirkungen localer Absorptionen, erzeugt durch die Interferenz eines unverzögerten Bündels mit anderen, die mit verschiedenen Graden von Verzögerung dieselbe Bahn einschlagen.

Den Zusammenhang dieses unerwarteten Resultats mit einigen der dunkelsten Fragen in der physikalischen Optik, werde ich bei einer anderen Gelegenheit erklären; gegenwärtig will ich die Aufmerksamkeit nur auf einen anderen Versuch leiten.

Wir haben gesehen, dafs die Interferenz-Effecte bei einer gewissen Lage der verzögernden Platten deutlich hervortreten. Am deutlichsten sind die Effecte bei der Lage, bei welcher die Ränder der Platten dem *rothen Ende des Spectrums zugewandt* und dessen festen Linien parallel sind. Dreht man die Platten in ihrer eigenen Ebene, so werden die Streifen und Linien und Absorptions-Erscheinungen in dem Maafse weniger deutlich, als der Winkel zwischen den Rändern der Platten und den Linien des Spectrums zunimmt. Wenn dieser Winkel 90°, verschwinden die Streifen gänzlich, und auch während der nächsten 90° der Drehung bleiben sie unsichtbar (*during the next* 90° *of rotation they continue invisible*). Beim Azimuth 270° beginnen sie wieder zu

1) Auf welche Mittheilung der Verf. sich hier beziehe, habe ich nicht ermitteln können. *P.*

Digitized by Google

erscheinen, und das Maximum der Deutlichkeit erreichen sie bei 360°, wenn sie zu ihrer ursprünglichen Lage zurückgekehrt sind. Hier haben wir also gewisse Erscheinungen der Interferenz und auch der Absorption deutlich entfaltet, wenn die *wenigst* brechbare Seite des verzögerten Strahls gegen die *stärkst* brechbare Seite des Spectrums, oder gegen die stärkst brechbare Seite des unverzögerten Strahls, gewandt ist, während dieselben Erscheinungen ganz verschwinden, wenn die *stärkst* brechbare Seite des Spectrums gegen die *wenigst* brechbare Seite des unverzögerten Strahls gekehrt ist; zwischen diesen entgegengesetzten Stellungen haben wir Erscheinungen von intermediärem Charakter.

Hieraus schliefse ich, dafs die homogenen Lichtstrahlen, wenn sie durch prismatische Refraction, oder durch Diffraction, oder gefurchte Flächen oder Gitter getrennt, verschiedene Eigenschaften an ihren verschiedenen Seiten besitzen, — das heifst, dafs sie *Polarität* haben. Wenn das Licht durch Absorption möglichst homogen gemacht ist, oder wenn es von gewissen farbigen Flammen im höchst homogenen Zustande ausgesandt wird, zeigt es Nichts von der eben erwähnten Polarität. Der Grund hievon ist der, dafs dann die mehr oder weniger brechbaren Seiten der Strahlen in jeder Richtung liegen; so wie aber diese Seiten durch prismatische Refraction oder durch Diffraction in gleiche Richtung gebracht worden, zeigt das Licht dieselben Eigenschaften, wie wenn es ursprünglich einen Theil eines Spectrums gebildet hätte.

[Nach diesem Vortrage entspann sich eine Discussion, in welcher Hr. Brewster auf die folgweise von den HH. Whewell, Lloyd, Hamilton, Herschel u. s. w. an ihn gerichteten Fragen verschiedene Erläuterungen zu der in manchen Punkten unvollständigen und unverständlichen Mittheilung gab. Aus diesen Erläute-

Digitized by Google

rungen geht hervor, dafs statt der Gypsplatte auch eine Platte von Operment angewandt werden kann, dafs der Abstand zwischen den Fransen mit abnehmender Dicke der Platten wächst, dafs die Fransen am rothen Ende des Spectrums am breitesten sind und nach dem violetten Ende immer schmäler werden, und dafs das Spectrum, von dem die Rede war, im Brennpunkt eines Fernrohrs gebildet wurde (ob die beschriebenen Erscheinungen auch bei einem auf einem Schirm gebildeten Spectrum entstehen, war von Hrn. B. nicht versucht worden). Auch sagte derselbe, dafs es ihm gelungen, mittelst Glas, welches durch langes Liegen in der Erde theilweise zersetzt (in dünne Blättchen zerfällt) war, alle die mannigfaltigen Erscheinungen der Absorption, Diffraction und auch Reflexion hervorzubringen, so wie auch, durch eine schickliche Combination solcher dünnen Platten alle die durch salpetrigsaures Gas erzeugten Erscheinungen nachzumachen. Endlich bemerkte er, dafs man, durch Einschaltung dünner Glimmerblättchen, wodurch die festen Linien des Spectrums entfernt und eine Masse paralleler und gleich-abständiger Linien erzeugt werden, Mittel habe, das Dispersionsvermögen sehr unvollkommener Krystalle zu bestimmen, indem man blofs zu zählen brauche, wie viel solcher Linien zwischen irgend zwei Punkten (*parts*) des Spectrums enthalten seyen.]

IX. *Untersuchung über den Durchgang der Wärme aus einem starren Körper in einen anderen; von Hrn. Despretz.*

(*Compt. rend. T. VII p.* 833.)

Kein Physiker hat über diesen Gegenstand eine Experimental-Untersuchung angestellt [1]); Hr. Poisson be-

1) Hr. Despretz scheint die Versuche seines Landsmanns Fourier

Digitized by Google

trachtet sie in seinem *Mémoire sur la Théorie mathématique de chaleur* nur unter theoretischem Gesichtspunkt.

Die vorliegende Arbeit soll die von der Analyse geforderten Angaben liefern, und bestimmen, ob die Wärme beim Uebergange aus einem Körper in einen anderen einen Widerstand erfahre, wie es bei der strömenden Elektricität der Fall ist, welche bekanntlich unter diesen Umständen eine Aenderung ihrer Geschwindigkeit erleidet [1]).

Um diese Frage zu beantworten, wurden zwei Stäbe, einer von Kupfer und der andere von Zinn, durch eine Holzschraube mit ihren polirten Enden gegen einander gepreſst.

Die Stäbe wurden erhitzt durch eine Oellampe, die mit ihrem Glasschornstein versehen war. Dieses Glas hatte einen Ausschnitt, um einen Bronzecylinder zu umfassen, welcher die Wärme durch Berührung einem der Stäbe mittheilte. Ein undurchsichtiger Schirm schützte die Stäbe vor der directen Wirkung der Lampe, die überdieſs in dem Zimmer, worin der Versuch angestellt wurde, nur eine geringe Wärme verbreitete. Das Zimmer enthielt eine bedeutende Masse Metall, so daſs die Temperatur der Luft beinahe constant war, wenn alle Temperaturen stationär geworden.

Die Stäbe waren quadratisch, hielten $20^{mm},5$ in Seite und 4 Decimeter in Länge. Der Abstand des Thermometers, von der Mitte gezählt, betrug $79^{mm},5$. Die Behälter dieser Instrumente waren klein und cylindrisch; sie nahmen die ganze Breite des Stabes ein, bis auf 3^{mm} unten und oben. Da indeſs der Contact zwischen dem Stabe und den Behältern begreiflicherweise nicht vollständig war, so wurde etwas Oel dazwischen gegossen.

mit dem Contact-Thermometer (Ann. Bd. XIII S. 340) vergessen zu haben. *P.*

1) Siehe Peltier, Annalen Bd. XXXXIII S. 324. *P.*

Digitized by Google

Die Temperaturen der Stäbe wurden durch zehn Thermometer ermittelt, fünf in jedem Stabe. Der Stab, welcher die Wärme geradezu aufnahm, erhitzte sich allmälig. Sobald das nächste Thermometer an der Wärmequelle beinahe seine Maximum-Temperatur erlangt hatte, was ungefähr nach zwei bis drei Stunden geschah, beobachtete man von fünf zu fünf Minuten die Temperaturen der äufsersten Thermometer, und wenn sich in diesen keine merkliche Aenderung mehr zeigte, schrieb man, von zehn zu zehn Minuten, zwei bis drei Stunden lang den Stand aller Thermometer auf. So hatte man verschiedene Reihen von Zahlen. Aus vier, sechs oder acht dieser Reihen nahm man, je nach den Umständen des Versuchs, das Mittel. Die Temperatur der Luft schwankte während dieser Zeit nur um ein Zwanzigstel eines Grades.

Es war nicht möglich, die Temperatur an der Berührungsstelle direct zu beobachten; sie liefs sich nur berechnen, indem man von analytischen Relationen zwischen den beobachteten Temperaturen und der unbekannten Temperatur der Berührungsstelle Gebrauch machte. Man berechnete diese Temperatur durch die in Herrn Poisson's Werk enthaltenen Formeln. Auch machte man diese Rechnung mit Hülfe einer Formel, abgeleitet aus dem Verhältnifs zweier Temperaturüberschüsse des Stabes über die Temperatur der Luft zu dem dazwischenliegenden Ueberschufs. Die dadurch erhaltenen Resultate wichen nur um $0^{o},13$ C. von einander ab. Der mittlere Ueberschufs des Kupfers, welches die Wärme unmittelbar aufnahm, über das Zinn, welches sie von diesem empfing, betrug $1^{o},47$.

Um die Wirkung des Contacts zu vergröfsern, wurde bei einer anderen Reihe von Versuchen ein Blatt Briefpapier zwischen die beiden Stäbe eingeschoben. Der Druck war derselbe wie bei den Versuchen, wo die Metallflächen unmittelbar in Contact standen. Der Ueber-

Digitized by Google

schufs des Kupfers an der einen Seite des Papiers über das Zinn an der anderen Seite desselben betrug 5°,5 C.

Die genannten Rechnungen erfordern nicht die Kenntnifs des äufseren Leitungsvermögens; sie beruhen nur auf den Beziehungen, welche zwischen den verschiedenen Temperaturen der Stäbe vorhanden sind.

Um die äufsere Leitungsfähigkeit zu erhalten, beobachtete man die Erkaltung kleiner Kugeln von einem Zoll im Durchmesser, einem bekannten Gewicht und einer direct genommenen Dichte. Aus der Zeit, welche diese Kugeln zu ihrer Erkaltung um eine bestimmte Zahl von Graden erforderten, leitete man dann das äufsere Leitungsvermögen ab. Zu dieser Rechnung bediente man sich der von Fourier für kleine Körper gegebenen Formeln.

Aus dieser Arbeit ergiebt sich, dafs die Wärme, gleich der Elektricität, bei ihrer Bewegung einen Widerstand, oder, wenn man will, eine Verringerung ihrer Geschwindigkeit erleidet, wenn sie aus einem Körper in einen anderen übergeht.

X. *Ueber das elektrische Fluidum im Zustande der Verbreitung im luftleeren Raume;*

von Hrn. Masson.

(*Compt. rend. T. VII p.* 671.)

Es ist allgemeine Annahme in der Physik, dafs die statische Elektricität durch die Luft auf der Oberfläche isolirter Leiter festgehalten werde [1]), und dafs sie sich im Vacuo augenblicklich in Gestalt von Strömen verbreite; man betrachtet daher das Vacuum als einen Leiter.

1) Was indefs ein grofser Irrthum ist. S. Ann. Bd. XXXXI S. 99.

P.

Digitized by Google

Da die von Davy erhaltenen Resultate diese Idee bestätigen, so hoffte ich ein lebhaftes Licht zu bekommen, wenn ich starke Ströme einer vielplattigen Säule oder sehr kräftiger Elektromagnete durch das barometrische Vacuum leitete. Ich verfertigte daher Barometer, in deren Ende ich Platindrähte einschmolz, die der Oberfläche des Quecksilbers mehr oder weniger nahe gebracht werden konnten.

Bei Verbindung des Platindrahts und der Quecksilbersäule des Barometers mit den Polen einer Säule konnte ich indefs, obgleich schrittweis die Plattenzahl vermehrt und der Abstand des Drahts vom Quecksilber verringert wurde, nicht die geringste Bewegung an dem in den Kreis eingeschalteten Galvanometer bemerken. Welche Vorsichtsmafsregeln ich auch traf, so war es mir doch unmöglich, den geringsten Funken oder phosphorischen Schein wahrzunehmen, selbst wenn Draht und Quecksilber nur um ein halbes Millimeter auseinander standen. Zu demselben Resultat gelangte ich, wenn ich Gegenströme (*extra-courants*), die sehr starke physiologische Wirkungen zu thun vermochten, durch mein Barometer leitete.

Diese Thatsachen scheinen mir anzuzeigen:

1) Dafs das Vacuum die Ströme nicht leitet.

2) Dafs die Spannungs-Elektricität, welche sich an den Polen einer vielplattigen Säule durch Anziehung leichter Körper äufsert, ungemein schwach ist, und nicht aus derselben Ursache, welche den dynamischen Effect erzeugt, zu entspringen scheint. Es ist nämlich gewifs, dafs wenn an dem Pol einer Säule statische Elektricität nur von gleicher Spannung mit der durch blofse Reibung eines nicht leitenden Körpers zu erhaltenden vorhanden wäre, sie sich im Vacuo durch einen elektrischen Schein sichtbar machen würde.

3) Es steht zu bezweifeln, dafs die von Davy er-

Digitized by Google

haltenen Ströme sich ohne Mithülfe eines flüssigen Leiters im Vacuo fortgepflanzt haben würden.

Nachdem ich gefunden, dafs die Volta'sche Elektricität in Bezug auf das Vacuum wesentlich abweicht von der statischen Elektricität, versuchte ich, ob letztere, im Moment ihrer Verbreitung in das Vacuum, sich wie ein Strom verhalte. Bisher war es mir aber unmöglich, die vertheilende Wirkung, welche sie als statische Elektricität ausübt, zu trennen von ihrer dynamischen Kraft. Ich hoffe indefs, es thun zu können, und mich zu versichern, ob das elektrische Fluidum im Zustande der Verbreitung im Vacuo zugleich als statische und dynamische Elektricität wirke [1]).

XI. *Ueber die Oxydation des Platins und die chemische Theorie der Volta'schen Säule. Aus einem Schreiben an Hrn. Becquerel von Hrn. De la Rive.*

(*Compt. rend. T. VII p.* 1061.)

— Kürzlich habe ich in unserer Gesellschaft für Physik und Naturgeschichte eine Notiz über die Oxydation des Platins gelesen. Folgendes ist der Haupt-Inhalt derselben.

1) Zu diesem Aufsatz macht Hr. Arago in einer folgenden Nummer der *Comptes rendus* (*T. VII p.* 687) die Bemerkung, dafs es Hrn. Savary schon vor langer Zeit gelungen sey, mit Hülfe der augenblicklich im Vacuo entladenen Reibungs-Elektricität Magnetisirungen zu bewirken. Als so z. B. eine luftleere Glasröhre und ein nahe eben so dicker Messingstab in einen und denselben Bogen gebracht, und neben beide, in gleichem Abstande von der Röhre und dem Stabe, Nadeln gelegt wurden, wären diese gleich stark magnetisirt worden. Es folgt aus diesem Versuche, dafs die elektrische Bewegung ohne directe Dazwischenkunft wägbarer Substanzen Magnetismus erregen kann.

Digitized by Google

1) Platindrähte, die entweder mit Kalilauge oder Säuren sorgfältig abgewaschen sind, bedecken sich in wenig Augenblicken mit einem schwarzen Pulver, wenn man durch sie, nach Eintauchung in eine sehr reine Säure, eine rasche Folge kurzer Ströme von abwechselnd entgegengesetzter Richtung leitet. Das schwarze Pulver ist vollkommen metallisches, sehr zertheiltes Platin. Die Oxydation und Reduction, welche einander vermöge der die Drähte abwechselnd bekleidenden Schichten von Sauerstoff und Wasserstoff mit grofser Schnelligkeit auf der Oberfläche derselben folgen, lockern am Ende die Metalltheile auf. Diese Erklärung des Phänomens entspringt aus der Untersuchung aller dasselbe begleitenden Umstände, man mag es am Platin oder einem anderen Metall studiren [1]).

2) Mittelst zweier Platinflächen von sehr ungleicher Gröfse, nämlich eines Drahts von 1 Millimeter Durchmesser und 2 bis 3 Millimetern Länge und einer grofsen Platte, zuweilen auch mittelst eines langen Drahts und eines Stücks Platinschwamm, liefs ich den Strom einer schwach geladenen Säule von 10 bis 20 Plattenpaaren in destillirtes, durch sehr reine Schwefelsäure leicht angesäuertes Wasser eintreten. Alle Platinflächen waren abgescheuert und sorgfältig gewaschen. Der Apparat war so eingerichtet, dafs man die aus der Zersetzung entspringenden Gase auffangen und genau messen konnte. Zuvörderst wurde der negative Pol mit der grofsen Fläche und der positive mit der kleinen in Verbindung gesetzt. Man erhielt, wie man mufste, an Wasserstoff genau das doppelte Volum wie an Sauerstoff. Nun wurden die Pole vertauscht, so dafs sich der Sauerstoff an der grofsen Fläche entwickeln mufste. Jetzt fehlten 2 bis 4 Kubikcentimeter an seinem Volum, damit es genau die Hälfte des an der kleinen Fläche entwickelten Wasserstoffvolums wäre. Verband man nun gleich darauf wieder die grofse Fläche mit dem negativen Pol, so erhielt

1) Annalen, Bd. XXXXV S. 416.

Digitized by Google

man nicht mehr die erforderliche Wasserstoffmenge. Dasselbe war der Fall, wenn man sie, nach Abscheuern und Waschen, an der Luft trocknen liefs, ehe man sie in die zu zersetzende Lösung eintauchte. Diese Versuche beweisen also, dafs sie sich mit einer leichten Oxydschicht überzieht; auch gewahrt man, dafs von dem Augenblick an, wo man sie mit dem negativen Pol verbunden, und die Kette geschlossen hat, einige Secunden verstreichen, bevor sich der Wasserstoff zeigt, während die Entwicklung dieses Gases sogleich geschieht, wenn die Fläche bei Einbringung in die Kette vollkommen blank (*décapée*) ist. Im ersteren Fall wird nämlich der Wasserstoff, der sich zu entwickeln beginnt, zu ihrer Desoxydation verwandt.

3) Schwach gesäuertes Wasser zersetzte ich in einem Eudiometer mittelst zweier Platindrähte, eines sehr kurzen und eines sehr langen, von denen der erstere mit dem positiven Pol, der letztere mit dem negativen verbunden war. Bei Verpuffung des Gasgemenges hatte ich einen Ueberschufs von Wasserstoff. Die Drähte im Eudiometer lassend, verwechselte ich nun die Pole der Säule; als ich jetzt die Gasgemenge verpuffte, blieb kein Rückstand. Der von der früheren Zersetzung herrührende Wasserstoff-Ueberschufs war fast vollständig verschwunden. Dieser Ueberschufs war also daraus entsprungen, dafs ein Theil des Sauerstoffs zur Oxydation der Oberfläche des langen Platindrahts, als dieser den positiven Pol bildete, verwandt ward, und er verschwand, weil, bei Verbindung desselben Drahts mit dem negativen Pol, ein Theil des Wasserstoffs, welcher sich in dem Gasgemenge befinden müfste, zur Desoxydation des Drahts verbraucht wurde. Noch besser gelingt der Versuch, wenn man statt des langen Platindrahts sich eines Drahts bedient, der auf zuvor angegebene Art durch Auflockerung seiner Oberfläche mit einer Schicht von schwarzem Metallpulver bekleidet worden ist.

Digitized by Google

Diese Thatsachen und andere ähnlicher Art haben mich zu verschiedenen Folgerungen geführt, deren hauptsächlichsten folgende sind:

1) Es scheint mir, dafs das Platin, und wahrscheinlich die übrigen Metalle derselben Klasse, nicht mehr zu den nicht oxydirbaren gerechnet werden müssen. Was aber zwischen diesen Metallen und den sogenannten *oxydirbaren* einen grofsen Unterschied feststellt, ist das: dafs die ersteren sich unter denselben Umständen, unter denen die übrigen sich vollständig oxydiren, nur mit einer sehr oberflächlichen Oxyd-Schicht bekleiden, ohne dafs ein Eindringen oder eine Cementation stattfindet; wahrscheinlich rührt diefs von ihrer grofsen Dichtigkeit her. Wenn aber auf einer und der nämlichen Oberfläche sehr oft abwechselnd eine Oxydation und Reduction stattfindet, so wird diese Oberfläche, wie wir gesehen, zuletzt aufgelockert (*désagregée*). Diese Auflockerung kann verschiedene Stufen haben; zuweilen macht sie die Oberfläche nur ein wenig matt; in anderen Fällen aber erzeugt sie eine pulverförmige Schicht, unter welcher man, wenn man sie abschabt, mehr oder weniger tiefe Furchen entdeckt, selbst auf einem Draht, der zuvor ganz blank und glatt war. Platindrähte, welche bald als positiver, bald als negativer Pol einer Säule lange zur Wasserzersetzung gedient haben, zeigen dasselbe runzliche Ansehen.

2) Das von Döbereiner entdeckte Erglühen des Platins unter Einwirkung eines Stroms von Wasserstoff in der Luft, so wie alle Erscheinungen derselben Art, namentlich die der aphlogistischen Lampe, scheinen nur von einer abwechselnden Oxydation und Reduction herzurühren. Alle oxydirbaren Metalle zeigen bei einer gewissen, mehr oder weniger hohen Temperatur ein merkwürdiges Erglühen, wenn man in der Luft einen Strom von Wasserstoff auf sie leitet, ein Erglühen, welches offenbar, wie man erwiesen hat, von einer raschen Folge

Digitized by Google

abwechselnder Oxydationen und Desoxydationen herrührt. Nun zeigt das Platin, wenn es sich in der Luft mit einer Oxydschicht überzieht, dieselbe Erscheinung, mit dem Unterschiede nur, dafs sie bei einer weniger hohen Temperatur eintritt, weil das Platin leichter reducirbar ist.

Unter anderen Beweisen zu Gunsten dieser Erklärung will ich nur folgende Thatsachen nennen. Ein vollkommen sauberer und trockner Platindraht wurde, nachdem er in einem geschlossenen Gefäfse mit Säure gewaschen worden, schraubenförmig aufgerollt, eine Zeitlang über einer Weingeistlampe im Glühen erhalten, und letztere dann ausgelöscht, um eine aphlogistische Lampe zu bilden. Der Draht bedeckte sich mit einem graulichen Pulver, welches, nachdem es eine dickere Schicht gebildet hatte, schwärzlich wurde, ganz wie bei dem vorhergenannten Versuch, wo man ihn der abwechselnden Wirkung des durch abwechselnd entgegengesetzte Ströme entwickelten Sauerstoffs und Wasserstoffs ausgesetzt hatte. Diese Auflockerung, welche offenbar auch in diesem Fall von einer Reihe abwechselnder Oxydationen und Reductionen herrührt, ist mehr oder weniger stark, je nachdem man den Draht eine mehr oder weniger beträchtliche Zahl von Stunden im Glühen erhalten hat. Der angewandte Alkohol war vollkommen rein, ohne Beimischung von Aether.

Dieselbe Wirkung kann man übrigens erhalten, wenn man den Platindraht durch einen Wasserstoffstrom in Glühen hält; aber schwieriger, weil man den Versuch länger fortsetzen mufs, ehe eine merkliche Veränderung auf der Oberfläche des Metalls eintritt. Ich kann die Bemerkung nicht unterdrücken, dafs alle zuerst von Thénard und Dulong, und darauf von Faraday so sorgfältig beschriebenen Umstände, welche die Einwirkung des Platins auf Gasgemenge begünstigen, genau dieselben sind, welche die Auflockerung eines Metalls durch eine Reihe abwechselnder Oxydationen und Desoxydationen

Digitized by Google

begünstigen. Namentlich werden die Wirkung der Wärme, der Säuren, der Alkalien u. s. w., Wirkungen, welche sämmtlich dazu beitragen, die Oberfläche zu reinigen und leichter oxydirbar zu machen, hiedurch leichter begreiflich. Dasselbe gilt von den Ursachen, welche die Entstehung der Erscheinung zu hindern suchen, besonders von denen, welche die Oberfläche des Metalls, indem sie dieselbe verunreinigen, zunächst minder leicht oxydirbar, und vor allem bei gewöhnlicher Temperatur schwieriger reducirbar machen. Der Einfluſs der Zertheilung des Platins auf den Erfolg des Döbereiner'schen Versuchs erklärt sich auch leicht, wenn man in diesem Versuch nichts als eine Reihe abwechselnder Oxydationen und Reductionen erblickt, und man hat nicht nöthig, zu einer mysteriösen Kraft, wie die von Berzelius unter dem Namen der *katalytischen Kraft* angenommene, seine Zuflucht zu nehmen. Anlangend die Wirkung anderer Substanzen als Metalle auf das verpuffende Gemenge, so kann man sie nicht der von mir angedeuteten Ursache zuschreiben; allein diese Wirkung ist sehr beschränkt, sie hat nur bei sehr hohen Temperaturen (300 bis 350°) statt, und einige Thatsachen scheinen mir zu beweisen, daſs die Elektricität, welche bei diesen hohen Temperaturen in schlecht leitenden Körpern entwickelt wird, im Verein mit dem directen Einfluſs der Wärme, zur Erklärung der besagten Erscheinung hinreichend sind.

3) Die letzte Folgerung, die ich mir noch erlaube hier anzugeben, betrifft die Versuche, bei welchen man unter Anwendung von Platin Elektricität erregt hat, entweder in Gestalt von Strömen, oder im Spannungszustande. In den positiven Resultaten, die man erhielt, hat man geglaubt, unwiderlegliche Beweise zu Gunsten der Contacttheorie zu finden. Es scheint mir indeſs, daſs man jetzt, bei Beurtheilung dieser Versuche, das Vermögen des Platins zur leichten Oxydation und Reduction

Digitized by Google

in Rechnung ziehen müsse. Es erklärt sich dann sogar gut die positive Elektricität, welche, nach Hrn. Péclet, das Platin im Contact mit Gold annimmt. Auch erklären sich mit derselben Leichtigkeit all die so mannigfaltigen Erscheinungen bei den secundären Strömen, welche man mit Platinplatten erhält, die zur Leitung von Strömen in Flüssigkeiten gedient haben. Freilich sind die besagten chemischen Actionen sehr schwach, allein erwägt man die Empfindlichkeit der Condensatoren und Galvanometer, die zur Wahrnehmung dieser durch schwache Actionen erregten Elektricität angewandt werden, so findet man die Stärke der Wirkung nicht aufser Verhältnifs zur Stärke der Ursache.

Das eben Gesagte veranlafst mich, eine Meinung zu berichtigen, welche die Gegner der chemischen Theorie der Volta'schen Elektricität mir in den Mund zu legen scheinen, nämlich, als behaupte ich, alle Elektricitätserregung rühre von chemischer Action her. Niemals habe ich diefs behauptet. Was ich seit zehn Jahren in verschiedenen über diesen Gegenstand veröffentlichten Abhandlungen gesagt habe, und trotz neuerlich erhobener Einwürfe glaube noch sagen zu müssen, ist: dafs der Contact zweier heterogenen Substanzen an sich selbst keine Elektricitätsquelle ist, obwohl er häufig eine *unumgängliche* Bedingung zur Wahrnehmbarkeit der durch andere Ursachen erzeugten Elektricität seyn kann. Was diese Ursachen betrifft, so habe ich immer gesagt, dafs jeder Vorgang, welcher das moleculare Gleichgewicht stört, von einer Elektricitäts-Erregung begleitet sey, und dafs dieser Vorgang nicht blofs ein *chemischer* seyn könne, sondern auch ein *physikalischer*, wie die *mechanische Wärme*, *Druck* und *Reibung*. Nächstens werde ich neue Untersuchungen bekannt machen, in welchen ich durch ein abermaliges Studium der verschiedenen für die Contacttheorie und wider die chemische Theorie angerufenen

Digitized by Google

Thatsachen zu zeigen hoffe, dafs sie bei weitem nicht zu den Folgerungen führen, welche ihre Urheber haben daraus ziehen wollen.

XII. *Wasserzersetzung durch Thermo-Elektricität; von Hrn. F. Watkins.*

Nach der *Biblioth. universelle T. LI p.* 337 ist es Hrn. Botto zu Turin i. J. 1830 gelungen, Wasser, Säuren und Salzlösungen mittelst thermo-elektrischer Ströme zu zersetzen, indem er eine Batterie nicht von Stäben, sondern von vielen Platin- und Eisendrähten anwandte. Die Elektroden seines Zersetzungs-Apparats bestanden aus *oxydirbaren* Metallen [1]).

Hr. A. de la Rive sagte mir im letzten Herbst (1837), dafs er Botto's Versuch wiederholt, und ein Paar Wasserstoffblasen an der einen Elektrode erhalten habe. Im *Phil. Mag. Mai* 1837 *p.* 415 belehrt uns Hr. Prof. Wheatstone, dafs es Prof. Linari zu Siena i. J. 1836 geglückt sey, mittelst Nobili's Thermo-Säule und mit Anwendung von *oxydirbaren* Elektroden Wasser zu zersetzen [2]).

Das Entweichen einiger wenigen Wasserstoffblasen an der geeigneten Elektrode ist für den Physiker hinreichend, die Wasserzersetzung thatsächlich zu begründen. Allein um die Erscheinungen zu erläutern, sind stärkere Wirkungen erforderlich, welche mit Botto's oder Linari's Apparaten nicht erhalten werden können. Dagegen werden durch das Verfahren, welches ich sogleich auseinandersetzen will, die beiden Gase an *Platin-Elektro-*

1) Annalen, Bd. XXVIII S. 238.

2) Annalen, Bd. XXXXI S. 160.

Digitized by Google

troden in Strömen erhalten, so dafs man sie auffangen kann.

Ich gebrauche eine massive Thermo-Batterie aus Stäben von Wismuth und Antimon, einen kleinen Wasserzersetzungs-Apparat von gewöhnlicher Einrichtung und einen elektro-dynamischen Drahtapparat (*helical apparatus*). Das primäre Gewinde ist 90 Fufs lang, und wenn der thermo-elektrische Apparat blofs dieses durchläuft, gewahre ich nicht die geringste Gasentwicklung; allein sobald die Vorrichtung zum Schliefsen und Oeffnen der Batterie in Wirksamkeit gesetzt wird, findet Gasentwicklung statt, während zugleich starke Schläge von dem secundären 1500 Fufs langen Drahtgewinde erhalten werden (*Phil. Mag. Ser. III Vol. XII p.* 541) [1]).

XIII. *Wärme-Erregung durch Thermo-Elektricität; von Hrn. E. Watkins.*

Dafs durch den Einfluss von Temperatur (Temperaturdifferenz. *P.*) Elektricität erregt werde, erhellt aus den Funken, aus den chemischen, physiologischen, magnetischen und mechanischen Wirkungen der Elektricität, die man so erhält; dafs sie aber auch Wärme in dem von

1) Bei meiner Anwesenheit in London im vergangenen Sommer hatte Hr. Watkins die Gefälligkeit, mir die Wasserzersetzung mittelst seiner thermo-elektrischen Säule zu zeigen. So weit ich mich entsinne, lag in dem Drahtgewinde ein *Bündel übersponnener Eisendrähte*, so dafs die Zersetzung nur mittelbar durch die thermo-elektrischen Ströme, vermöge der durch ihre künstlichen Unterbrechungen erregten magneto-elektrischen Ströme geschah. Beiläufig bemerkt, soll die Anwendung eines Bündels Eisendrähte zur Erregung solcher magneto-elektrischen oder secundären Ströme Vorzüge vor der eines massiven Eisenstabes besitzen, und es wird Hr. Payne, vormals Demonstrator in der Adelaïde-Gallerie, als der Erfinder dieser Abänderung genannt. *P.*

Digitized by Google

dieser Elektricität durchlaufenen Metall ‚entwickle, ist, glaube ich, noch nicht beschrieben.

Neulich habe ich diese Thatsache beobachtet, sowohl mit einem nach Harris's Angabe verfertigten empfindlichen Luft Elektro-Thermometer [1]), als auch mit einem Bréguet'schen Metallthermometer, das mit De la Rive's Vorrichtung zur Durchleitung des Stroms versehen war [2]).

Die Angaben beider Instrumente waren sehr deutlich und befriedigend; sie konnten nicht einer unmittelbaren Wärmeleitung zugeschrieben werden, denn ich hatte die Drähte, welche diese Instrumente mit der Batterie verbanden, mit Eis umgeben.

Die angewandte thermo-elektrische Batterie bestand aus 18 Paaren prismatischer Wismuth- und Antimonstäbe von vier Zoll Länge, ähnlich wie in der Vorrichtung des Hrn. Van der Voort in Amsterdam.

Erregte man die Elektricität, indem man ein heifses Eisen dem einen Ende der Batterie näherte, während das andere Ende nebst den Verbindungsdrähten von Eis umgeben war, so zeigte sich die Wärmewirkung an dem feinen Platindraht in der Kugel des Luftthermometers sogleich durch das Steigen der gefärbten Flüssigkeit in der mit jener Kugel verbundenen Röhre.

Wenn Bréguet's Thermometer in die Kette gebracht war, so drehte sich der Zeiger am unteren Ende der Metallfeder, in Richtung der Gänge dieser, um 10°, indem die Feder sich in Folge des Durchgangs der Elektricität ausdehnte.

In beiden Instrumenten zeigte sich die Temperatur-Erhöhung immer, wenn die Kette geschlossen ward und geschlossen blieb; allein beim Oeffnen der Kette war der Wärme-Verlust besonders augenscheinlich. Wegen die-

1) Annalen, Bd. XXXXIII S. 49.

2) Annalen, Bd. XXXX S. 380.

Digitized by Google

ser Deutlichkeit hege ich keinen Zweifel, dafs die Wärmewirkungen lediglich von dem Durchgang des thermoelektrischen Stromes herrührten [1]) (*Phil. Mag. Vol. XIV p.* 82).

XIV. *Ueber die abwechselnd recht- und rückläufige Bewegung der periodischen August- und November-Meteore.*

In einem Schreiben an Hrn. Arago, das in den *Compt. rend. T. VII p.* 977 abgedruckt ist, theilt Hr. Valz, Director der Sternwarte zu Marseille, eine Bemerkung über die Bewegung der periodischen Sternschnuppen-Erscheinungen mit, die, wie hypothetisch sie für jetzt auch noch seyn mag, doch beachtet und geprüft zu werden verdient.

Ich beeile mich, heifst es in diesem Schreiben, Ihnen ein sehr sonderbares Resultat über die Richtung der scheinbaren Bewegung der Sternschnuppen mitzutheilen, welches voraus zu sagen erlaubt, dafs am nächsten 13. November (nämlich 1838) diese Bewegung *rechtläufig* seyn werde, d. h. die Sternschnuppen statt *von* dem Löwen, *nach* demselben zu laufen scheinen werden; dafs sich ferner behaupten lasse, sie werden am 10. August künftigen Jahres (1839) eine *rechtläufige* Bewegung haben, oder *gegen* die Zwillinge laufen, statt *von* denselben, wie ich es in diesem Jahre (1838) beobachtet habe.

Dieser Wechsel in der scheinbaren Bewegung scheint mir so merkwürdig, dafs ich glaube, die Aufmerksamkeit der Beobachter darauf hinlenken zu müssen, ohne eine

1) Hienach ginge denn in der Annalen Bd. XXXXI S. 164 gegebenen Tafel über die bisher mit den Elektricitäten verschiedenen Ursprungs erlangten Wirkungen wiederum eins der negativen Zeichen in ein positives über. *P.*

Digitized by Google

weitere Bestätigung desselben abzuwarten. Ich fordere sie also auf, die Convergenzpunkte mit Hülfe der längeren und anhaltenderen Schweife, die sich fast unter rechtem Winkel schneiden, so gut wie möglich zu bestimmen. Diese Bestimmung ist ohne Zweifel sehr einfach, aber von den Meisten, die sich mit einer bloſsen Aufzählung der Sternschnuppen begnügen, vernachlässigt worden. Ich würde sogar rathen, diese Schweife sogleich auf einen Himmelsglobus oder Planiglob aufzutragen, da man daraus leichter als aus den besten Angaben die Parallaxen und Entfernungen herleiten kann, wenn man unter den Bahnen die günstigsten auswählt, diejenigen, welche auf der Richtungslinie zwischen den Beobachtungsorten senkrecht sind.

Als Stützen für seine Meinung citirt Hr. Valz verschiedene Stellen aus dem *Annuaire* und den *Compt. rend.*, denen wir hier, damit man deren Beweisfähigkeit beurtheilen könne, das Nähere in Parenthese beigefügt haben, begleitet von einigen anderweitigen Beobachtungen [1]).

1) Die Zahl dieser letzteren hätte sich noch um verschiedene vermehren lassen, indeſs schien dieſs, wenigstens zur Argumentation für oder gegen Hrn. Valz's Behauptung, keinen Nutzen zu haben. Es ist nämlich klar, daſs Hr. Valz unter Recht- und Rückläufigkeit der Meteore nur die wahre Richtung ihrer Bewegung verstanden haben kann, die Richtung mit oder gegen die Richtung der Erde in ihrem Umlauf um die Sonne. Von dieser wahren Richtung kann aber begreiflicherweise die scheinbare sehr verschieden seyn. Von zwei Meteoren, die unter sich parallel und in Wahrheit rechtläufig gehen, kann die eine auch scheinbar diese Richtung befolgen, die andere aber scheinbar einen rückläufigen Gang haben. Eben so kann ein und dasselbe Meteor, wenn es nicht zu weit von der Erde entfernt ist, für einen Beobachter rechtläufig und für einen anderen rückläufig zu gehen scheinen. Die wahre Richtung der Meteore läſst sich genau nur durch *correspondirende Messungen* ermitteln, oder, wenn viele erscheinen, und man glaubt, sich die Hypothese erlauben zu dürfen, daſs sie in Wahrheit einander parallel gehen, durch die Lage des scheinbaren Convergenz- oder Divergenzpunkts. Dieſs Kriterium ist es, worauf Hr. V. seine Behauptung begründet hat, wiewohl er anfangs nur von scheinbarer Bewegung spricht. *P.*

Digitized by Google

1823. *Rückläufig. Annuaire* 1836 *p.* 292. — [Daselbst die Angabe von Brandes, dafs die Mehrzahl der in d. J. beobachteten Sternschnuppen dem Erdkörper in seiner Bahn entgegenzukommen schien. Ann. Bd. II S. 421, und Brandes, Unterhaltungen für Freunde der Physik etc. Heft I. [1])]

1833. *Rückläufig. Annuaire* 1836 *p.* 294. — [Die Angabe von Olmsted, dafs die Sternschnuppen sämmtlich von γ Leonis auszugehen schienen. Ann. Bd. XXXIII S. 213.]

1836. *Rechtläufig. Compt. rend. T. III p.* 630. — [Angabe von Fargeau, dafs von 85 beobachteten Sternschnuppen 57 sich *nach* dem Löwen hinbewegten.] — *Ibid. T. IV p.* 623. [Soll vermuthlich *p.* 524 heifsen, wo Kupffer's Angabe, dafs zu Bogoslowsk die Meteore sich im Löwen zeigten und nach dem grofsen Bären hinbewegten.] — *Ibid. T. V p.* 550. [Daselbst Herschel's Beobachtungen zu *Feldhausen* am Cap der guten Hoffnung, in den Nächten vom 12. zum 13. und vom 13. zum 14. November. H. giebt an, dafs die meisten Meteore von einem Punkt ausliefen, der *nicht gegen die Sterne, sondern gegen den Horizont fest war*, dafs sie, bis zu Abweichungen von etwa 15 Graden, gegen einen Punkt convergirten [2]), der ein Azimuth von ungefähr 120° von Süden nach Westen, und eine Höhe von 30° hatte. Er belegt diefs durch 18 Sternschnuppen, über deren scheinbare Bahnen er die Zeit- und Orts-Elemente angiebt. Von 7 in der zweiten Nacht beobachteten sagt er, dafs sechs von dem Centro ausliefen, eins sich dagegen nach demselben hinbewegte.

1) Es ist indefs wohl zu bemerken, dafs die Beobachtungen, aus welchen Brandes den obigen Schlufs zog, *nicht im November*, sondern vom 28. April bis 9. October gemacht wurden. *P.*

2) Von einem Punkt divergirten? *P.*

Digitized by Google

Als eine allgemeine Bemerkung fügt er noch hinzu, daß die Strömungen Mehrmals' der Stunden= gen gegen einen und denselben Punkt des Hori= zonts gerichtet seyen, dieser Punkt lag an vers schi Norden von Osten und 15 bis 20° öst= den Horizont. Es verlohnt sich der Mühe, diesen Punkt 1836, von und nach dem Ufern, [illegible]

1837. *Rückblick. Compt. rend. T. V. p. 730.—6.* [illegible] (Verschiedene Angaben. Bravais an Mosnette beobachteten in der Nacht vom 12. zum 13. Nov. 4 Meteore, von denen drei von einem Punkt etwa 20° südlich vom Z kamen ausfuhren, und Stelen, fast im Meridian. Wartmann in Genf sah in derselben Nacht 6 Meteore, von drei Richtung jedoch nichts Hervorstechendes angeben konnte. Valz in Nismes beobachtete in Mosnette, von denen 8 die erwartete Richtung hatten. In der Nacht vom 13. zum 14. Nov. hatten Nervmann zu Aachen (Progr. Soire in Lüttich) von 9 bis 12 Uhr 30 Meteore, als wir Quet nach West gehend. In der Nacht vom Diet von Ellen sahen Bravais in Paris 17 Meteore 8 ausbrechen Stunden, die, ziemlich von der Co= stimmte oder dem Punkt, wenig abwichen, wo nach WNW. gestanden waren.]

[Nach den Beobachtungen von C. L. von Littrow (Wiener Zeitschrift für Physik Bd. V. 310), der vom 12. bis 28. Nov. in ziemlich heiterm Stunden 109 Sternschnuppen (ansichtlich 92 von Ellen; 56 den 13. Nov. 6 zu Ellen; 6 zu Ellen; 34 zu Ellen, und 6 zu Ellen.) Der Beim nach seiner bekannten, schon oben kurz e= breitenten Ansicht für dieselben herumgestellt h= hatten. Beobachter Bravais, zu Paris, den 18. Meteorale der Meteore in den Stunden von 10 bis 2 Retinacula und von — 10° bis — 3° [illegible]

Declination, oder von 75° bis 180° Länge und von −30° bis +60° Breite zusammengedrängt war, dafs beinahe keine Sternschnuppe *in* diesen Raum flog, die Mehrzahl *aus* demselben.

Beiläufig bemerkt, wurden diese Beobachtungen mit einem eigends dazu verfertigten Instrumente gemacht, nämlich einem hölzernen Theodolithen, der statt des Fernrohrs ein einfaches Absehen trug, und dessen horizontale Theilung mit ihrem Nullpunkt in den Meridian gebracht war, so dafs man durch die Ablesung unmittelbar Azimuth und Höhe bekam. Das Auge, sagt der Beobachter, hält die Linie einer eben gesehenen Sternschnuppe vollkommen genug fest, um sofort auf den Anfangs- und Endpunkt derselben einstellen zu können. Die Beobachtung ist auf einige Grade richtig, dabei bequem und schnell anzustellen, erfordert nicht die Kenntnifs der Gestirne, und kann selbst bei hellem Mondschein oder halbbewölktem Himmel noch ausgeführt werden.]

[1838. *Rechtläufig?* Birt zu London (*Philos. Mag. Ser. III Vol. XIV p.* 39) beobachtete in der Nacht vom 12. zum 13. Nov. 1838, von 9^h 20′ bis 17^h 25′ im Ganzen 51 Sternschnuppen, von denen, seiner eigenen Angabe zufolge, 38 eine rechtläufige, 16 eine rückläufige (natürlich beides scheinbar. *P.*) Bewegung besafsen. Anfangs schienen die Meteore von einer durch Castor und Pollux gezogenen Linie auszugehen oder sich ihr zu nähern. Bei vorrückender Nacht, als die Zwillinge dem Meridiane näher kamen, wurde diese Linie häufig durchschnitten, so dafs eine mit ihr parallele Linie als Axe des Ausgangs oder Hingangs betrachtet werden konnte. Zuletzt verbreiteten sich die Meteore unregelmäfsig über den östlichen Himmel, der allein beobachtet wurde,

Digitized by Google

und von einer Axe war nichts mehr zu erkennen. Während dieser Beobachtungen schossen zu dreien Malen farbige Nordlichtstrahlen auf.]

[In *Siegen* war Hr. Dr. Schnabel, Lehrer der Physik an der höheren Bürgerschule daselbst, auf das Phänomen aufmerksam. Nach einer mir gemachten Mittheilung beobachtete derselbe am 12ten Abends von $6\frac{3}{4}^h$ bis $9\frac{1}{4}^h$ im Ganzen 72 Sternschnuppen. Aus den beigefügten Angaben lassen sich 22 als scheinbar rechtläufig und 29 als scheinbar rückläufig erkennen. Einen Convergenzpunkt scheint Hr. S. nicht beobachtet zu haben.]

[Unter den Zeitungs-Nachrichten über das letzte November-Phänomen (1838), die uns Beobachtungen von Königsberg, Posen, Breslau, Wien u. s. w. überbracht haben, findet sich, so viel ich ersehen kann, keine, die etwas Bestimmtes für oder wider die Meinung des Hrn. Valz enthielte. In Wien hat übrigens Hr. C. v. Littrow am 13. Nov. von $11\frac{1}{2}^h$ Abends bis zum Tages-Anbruch 1002 Sternschnuppen beobachtet. — In einem späteren Zeitungs-Artikel, wo von diesen letzten Beobachtungen die Rede ist, wird unter andern gesagt, die *November-Meteore* unterschieden sich wesentlich von den *August-Meteoren* einmal dadurch, dafs jene an ganz entgegengesetzten Stellen des Himmels wie diese erschienen, und zweitens, dafs die November-Meteore von einem gemeinschaftlichen Punkt *divergirten*, die August-Meteore gegen einen Punkt *convergirten*. Welche Lage dieser letztere Punkt habe, ist nicht angegeben [1].]

1) Am 13. November 1838, Abends 7 Uhr, sah auch Hr. Verusmor zu Cherbourg plötzlich in den Wolken am nordöstlichen Himmel einen rothen Schein und bald darauf eine grofse Feuerkugel hervor-

Digitized by Google

August-Meteore.

1781. *Rechtläufig. Compt. rend. T. V p.* 848. — [Daselbst die Angabe: Caleb Gannett sage in seinem *Historical Register of the Aurora borealis* (*Memoirs of the American Academy. Boston* 1785) in der Nacht vom 3. Aug. 1781 (vorher steht der 8. Aug.) habe sich eine grofse Anzahl von Meteoren gezeigt, die im Allgemeinen von NW. nach SO. liefen.]

1798. *Rückläufig. Compt. rend. T. V p.* 848. — [In dem Werke von Noah Webster: *Brief history of Epidemic and Pestilential Diseases* (*Hartford* 1799) *T. II p.* 89 heifst es: Während der grofsen Hitze, die im letzten Sommer, 1798, die pestilentialische Krankheit hervorrief, fielen, um die Zeit des 9. August, mehre Nächte hindurch kleine Meteore oder Sternschnuppen in unglaublicher Zahl. Fast alle gingen von NO. nach SW. und folgten so rasch aufeinander, dafs das Auge eines eifrigen Beobachters fast beständig in Thätigkeit erhalten wurde [1]).]

treten, die sich sehr rasch und in geringer Höhe über dem Horizonte nach dem Meridian bewegte und am südwestlichen Horizonte verschwand. Ihre Gröfse war verschieden; am Horizont schien sie eine ungeheure Ausdehnung zu haben, in gröfserer Höhe erschien sie wie der Vollmond, und beim Durchgang durch den Meridian wie eine achtzöllige Bombe. Das Merkwürdigste war, dafs sie neben der fortschreitenden Bewegung, die reifsend schnell war, eine langsame Rotation besafs, eine Flamme von blassem Lichte ausstiefs, und einen langen geschlängelten feurigen Schweif nach sich zog. Hr. V. glaubt, diese Feuerkugel habe wegen ihrer geringen Höhe in den Kanal fallen müssen. Bei Nachforschungen darüber konnte er aber diese Vermuthung nicht bewährt finden (*Compt. rend. T. VII p.* 902).

1) Beide Beobachtungen sind aus einem längeren Verzeichnifs genommen, durch welches Hr. Herrick zu New-Haven, in Connecticut, die Richtigkeit der zuerst von Hrn. Quetelet ausgesprochenen Bemerkung (Ann., Bd. XXXXI S. 183), dafs auch die Zeit um den 10. Aug. eine Sternschnuppen-Epoche sey, darzuthun sucht. Seine

Digitized by Google

1836. *Rückläufig. Compt. rend. T. V p.* 348. — [Angabe des Hrn. Walferdin, dafs er am 5. Aug. 1836 zu *Bourbonne-les-Bains* in zwei halben Stunden 156 bis 158 Sternschnuppen zählte, die sich meistens von W. nach O. und von WSW. nach ONO. bewegten.]

1837. *Rechtläufig. Ibid. T. V p.* 552. — [Angabe des Hrn. Wartmann zu Genf, dafs er am 9. August

Angaben von ungewöhnlichen Sternschnuppenfällen sind aufser den schon genannten und dem bekannten von Brandes i. J. 1823 beobachteten folgende:

1779 Aug. 9, beim Ausbruch des Vesuvs, von Hamilton beobachtet.

1820 Aug. 9, von Farey zu Gosport (England) beobachtet.

1826 Aug. 10, ebenfalls in Gosport.

1833 Aug. 10, in Worcester.

1834 Aug. 10, zu Wilmington (Delaware) vom Dr. Gibbons beobachtet.

1836 Aug. 9—10, zu Bridgewater (New-York) 150 in der Stunde.

1837 Aug. 9—10, ungewöhnlich viele Sternschnuppen und Feuerkugeln, in mehren Städten der Vereinigten Staaten gesehen.

Eine fernere Bestätigung liefert die folgende interessante Thatsache, die Hrn. Quetelet vom Dr. Th. Forster mitgetheilt wurde (*Correspond. math. et phys. Ser. III T. I p.* 432). — In dem Corpus Christi Collegium zu Cambridge verwahrt man eine Handschrift aus dem 17ten Jahrhundert, betitelt: *Ephemerides rerum naturalium.* Diese enthält einen Kalender, in welchem neben jedem Tag des Jahres ein Prognosticon oder sonst eine naturhistorische Bemerkung steht. Neben dem 10. August steht nun: *Meteorodes!* — Ueberdiefs sagt der Dr. Forbes, dafs die Katholiken seiner Heimath (England oder Irland?) die Sternschnuppen mit dem Namen: *Brennende Thränen des heiligen Laurentius* belegen. Nun aber falle das Laurentiusfest auf den 10. August, und diefs deute offenbar darauf hin, dafs die Häufigkeit der Sternschnuppen an diesem Tage schon vor Alters beachtet worden sey.

Erwähnenswerth ist hier vielleicht noch, dafs J. Graziani zu Rom zwei Jahre hintereinander, 1826 und 1827, in den Nächten des 14. und des 15. August eine ungewöhnliche Zahl von Sternschnuppen beobachtete. Er zählte 50 in der Stunde, die meisten derselben gingen von NO. nach SW. (also scheinbar *rückläufig*) (*Compt. rend. T. V p.* 348).

Digitized by Google

von 9 Uhr Ab. an bis Mitternacht 82 Sternschnuppen an verschiedenen Theilen des Himmels gezählt, die einen gemeinschaftlichen zwischen β Aurigae und α Draconis liegenden Ausgangspunkt hatten, — dafs man eben so zu Petit Saconnex, 20 Minuten von Genf, von $8\frac{3}{4}$ bis $11\frac{1}{2}$ Uhr desselben Abends 149 Meteore beobachtete, meistens von W. nach O. durch die Sternbilder Cepheus, Cassiopeja und Perseus laufend, ohne festen Ausgangspunkt.]

[Zu *Borgwedde* bei *Osnabrück* beobachtete der Candidat Wedekind (nach einer Mittheilung des Prof. Feldhoff in Osnabrück) am 10. Aug. zwischen 9 und $10\frac{1}{2}$ Uhr am nördlichen Himmel gegen 50 Sternschnuppen, deren Ausgangspunkte und Richtungen zwar im Ganzen sehr verschieden waren, von denen aber doch viele von N. durch den grofsen Bären nach SSW.]

1838. *Rückläufig.* Nach Valz eigenen Beobachtungen, der sich dabei auf einen früheren, jedoch in den *C. R.* nicht mitgetheilten, Brief an die Pariser Academie beruft.

[In *Brüssel* beobachtete Hr. Quetelet, unterstützt von zwei Personen, in den Nächten des 9., 10. und 11. August. Am 9ten war der Himmel ganz bedeckt, und man sah daher nur 2 Sternschnuppen.

Am 10ten aber, obwohl das Wetter auch noch nicht ganz günstig war, sah man 16 zwischen 9 und 10 Uhr, 29 zwischen 10 und 11 Uhr, 39 zwischen 11 und 12 Uhr, und 3 nach Mitternacht, im Ganzen 87. — Von diesen gingen 49 von NO. nach SW., 1 von SW. nach NO., 4 von SO. nach NW., 11 von NW. nach SO., 5 von O. nach W., 1 von W. nach O., 4 von N. nach S., 1 von S. nach N.; 11 liefsen sich nicht gut bestimmen.

Am 11. Aug., wo es bis 2 Uhr Nachts klar

war, ab um 132 St., ziehlich 2 vor 9 Uhr, St. zwischen 3 und 10, 12 zwischen 10 und 11, 14 zwischen 11 und 12, 32 zwischen 12 und 1, 12 zwischen 1 und 2, 5 zwischen 2 und 3 Uhr. Von diesen gingen 71 von NO. nach SW., 3 von NNO. nach NNW., 30 von ONO. nach WSW., 18 von WNW. nach SO., 10 von O. nach W., 2 von W. nach O., 33 von S. nach N., 4 von S. nach N.

Die allgemeine Richtung der St. an beiden Abenden war also von NO. nach SW., oder eine scheinbar-südöstliche (*Philos. Mag. Ser. III Vol. XIII p. 254.*).

In *Genf* wurden in der Nacht vom 10. zum 11. Aug., von 9h 10' an, durch Hrn. *Coaz*en, Hrn. *Wartmann* und Hrn. *Gautier* in Genf und 300 Stromelungen gezählt, und von 373 ihre Bahn, Erscheinungsart und Zeit mit Genauigkeit bestimmt. Ersterer hat auch diesen Beobachtungen eine Notiz in den *Philos. Mag. Ser. III Vol. XIII p.* 253 gegeben, die aber blos ein Verzeichniß von Strahlern, nebst Zahl der in jeder und nach denselben laufenden Meteore enthält, so daß man über die Richtung der Bahnen eigentlich nichts erfährt. Etwas ausführlicher spricht Dr. W. über diese Beobachtungen in der *Bibl. univers. N. S. T. XVI p.* 381. Ohne das Detail anzuführen, sagt er, die Stromelungen hätten sich selbst gegen einen gemeinschaftlichen Punkt bewegt, endern sie allen Theilen des Himmels gezogen; mit der größten Verschiedenheit in Anfangs- und Endpunkt ihrer Bahnen, so daß sie in Einem Jahre nothen. Nur von einer nach oben hätte sich Hr. Wartmann, und als wären nur drei Meteore mit Horizont einladen. (P.)

XV. *Bodentemperatur von Edinburgh.*

(Auszug aus einer für Privat-Circulation gedruckten und von Hrn. Prof. Forbes mitgetheilten Nachricht.)

Auf Vorschlag des Hrn. Prof. Forbes und auf Kosten der Versammlung britischer Naturforscher sind in der Nähe von Edinburgh während des letzten Jahres Beobachtungen über die Bodentemperatur angestellt, nicht *unmittelbar* in Bezug auf die Frage über die Centralwärme, sondern um den Gang der Sonnenwärme in der Erdkruste und den Einfluſs der Beschaffenheit des Bodens dabei zu ermitteln. Zu dem Ende wurden an drei verschiedenen Orten innerhalb einer engl. Meile von Edinburgh, nämlich 1) im Trapptuff des Calton Hill, auf dem Grundstück der Sternwarte, 2) in dem homogenen Sandlager des » Experimental-Garden « und 3) in dem dichten Kohlensandstein von Craigleith Löcher von 3, 6, 12 und 24 par. Fuſs Tiefe gebohrt und Weingeistthermometer von angemessener Länge und sehr enger Röhre in dieselben versenkt. Die vom Februar 1837 bis Februar 1838 wöchentlich einmal gemachten Ablesungen dieser 12 Thermometer gaben, nach Berichtigung wegen Ungleichheit der Temperatur in den Röhren, folgende Resultate:

I. Der Gang der Temperaturen in verschiedenen Tiefen stimmt im Ganzen vollkommen mit dem bisher Bekannten. Mit zunehmender Tiefe wird er gleichförmiger, zeigt geringere Unterschiede und späteres Eintreten der Extreme.

II. Der jährliche Unterschied der Extreme beträgt in:

Tiefe.	Trapp.	Sand.	Sandstein.
3 Fuſs par.	10°,53 C.	11°,23 C.	9°,58 C.
6 - -	6 ,61	8 ,30	7 ,72
12 - -	3 ,05	4 ,19	5 ,22
24 - -	0 ,80	1 ,16	2 ,28

Digitized by Google

Bezeichnet man diesen Unterschied durch Δp, so läfst sich derselbe theoretisch ausdrücken durch die Formel:

$$Log\,\Delta p = A + Bp,$$

worin A und B von $\sqrt{\frac{\text{Wärmecapactiät}}{\text{Leitungsvermögen}}}$ des Bodens abhängen. Für B findet man folgende Werthe:

im Trapp $= -0{,}0547$
- Sand $= -0{,}0440$
- Sandstein $= -0{,}0317$,

wonach also, wenn man den Unterschied der Wärmecapacitäten dieser Massen als unbedeutend vernachlässigt, das Leitungsvermögen derselben bei der ersten am kleinsten und bei der letzten am gröfsten ist.

Für die Tiefe, wo der jährliche Unterschied gänzlich verschwindet, findet man im:
Trapp: 58 p. Fufs, Sand: 72 p. F., Sandstein: 97 p. F.

Es geht daraus hervor, dafs die Unterschiede von B an verschiedenen Orten, welche Herr Quetelet als abhängig von der geographischen Breite betrachtete [1]), ganz zufällig sind, und von der Beschaffenheit des Bodens herrühren.

III. Der Eintritt des *Maximums* bestätigt die vorigen Schlüsse [2]). Er geschah in:

Tiefe.	Trapp.	Sand.	Sandstein.
3 par. Fufs	Aug. 6	Jul. 31	Aug. 5
6 - -	Sept. 2	Aug. 24	Aug. 19
12 - -	Oct. 17	Oct. 7	Sept. 11
24 - -	Jan. 8	Dec. 30	Nov. 11

Im Sandstein, als der bestleitenden Substanz, trat also (mit Ausnahme der Beobachtung in 3 Fufs Tiefe)

1) *Mémoires sur les Variations diurnes et annuelles de la temperature terrestre p.* 61. — (Ann., Bd. XXXVIII S. 531. *P.*)

2) Der Eintritt des Minimums konnte, hauptsächlich wegen zu späten Anfangs der Beobachtungen, nicht bestimmt werden.

Digitized by Google

das Maximum immer früher ein als in den beiden anderen. Auch wuchs, wie es die Theorie verlangt, die Verzögerung des Maximums arithmetisch mit der Tiefe. Um einen Fuſs hinabzudringen, bedurfte die Wärme:
im Trapp 7,5 Tage, im Sand 7,1 T., im Sandstein 4,9 T.

IV. Die mittlere Temperatur des Bodens wächst mit der Tiefe. Für den *Sand* ergiebt sie sich:

Tiefe:	3 F.	6 F.	12 F.	24 F.
Temperatur:	+8°,078 C.	+8°,166 C.	+8°,278 C.	+8°,489 C.

XVI. *Optische Erscheinung am Montblanc.*

Wenn die Sonne für Genf untergegangen ist, sagt Hr. De la Rive in einem auf der Versammlung britischer Naturforscher zu Liverpool gehaltenen Vortrage, sieht man daselbst den Montblanc weit länger als die benachbarten Berge durch die directen Strahlen der Sonne beleuchtet. Diefs rührt natürlich von der gröfseren Höhe des Montblanc her. Allein, zehn bis funfzehn Minuten nachdem die Beleuchtung aufgehört hat, erscheint der Gipfel dieses Berges wiederum erhellt, zwar weniger stark als das erste Mal, aber dennoch sehr entschieden und oft sehr lebhaft. Diese Erscheinung tritt besonders ein, wenn die Atmosphäre sehr rein, mit Wasserdämpfen im unsichtbaren Zustand stark beladen, und folglich sehr durchsichtig ist. Durch genaue Beobachtung der Zeit zwischen den beiden Beleuchtungen, verbunden mit einer Berechnung über das Fortschreiten der Sonne, überzeugte sich Hr. R., dafs die Erscheinung von Sonnenstrahlen herrührt, die in einer Höhe, kleiner als die des Montblanc, aber gröfser als die Hälfte desselben, die Atmosphäre durchdringen und unter so grofser Incidenz in lockere Regionen gelangen, dafs sie daselbst, statt der Brechung, eine Zurückwerfung erleiden. Diese innere

Digitized by Google

Reflexion, sagt er, weit erheblicher durch die Feuchtigkeit derjenigen Theile der Atmosphäre, welchen die Strahlen vor der Ankunft an dem Reflexpunkte durchdringen haben. Die reflectirten Strahlen bewirken, indem sie auf den Schwefelkies treffen, Hitze, Hitze eine weitere Verdunstung, und die Durchsichtigkeit der Luft vergrößert sich wieder durch Verminderung der Feuchtigkeit.

Herschel schließt hieraus, daß er dieselbe Erscheinung, obgleich minder prachtvoll, an den Georgium Sidus beobachtet habe, doch immer nur, wenn die Sonne mit Abwahrheit entgegen und alle Wolken im Westen gestiegen waren, worauf Hr. Dr. Ure vergleiche, daß das Phänomen am Marslichte nur bei ganz wolkenfreier Himmel entdeckt, und als gerade dann am glänzendsten trete, wenn die Luft, wegen Heiterkeit mit eigenthümlicher Wärme, sehr durchsichtig sey (Athenaeum 1827. No. 517 p. 692).

XVII. *Schmelzung des Platins.*

Auf der Versammlung britischer Naturforscher zu Newcastle (1838) berichtete Prof. Hare von Philadelphia, daß es ihm durch Verbrennung des elektrischen Verlaufens, von dem er schon 1827 Nachricht gegeben, gelungen sey, *Stahl und einzelnes Eisen* Platin zu schmelzen, so vollkommen, daß, da Gußeisen nicht gänzlich geschmolzen, zwei Stücken theilweise und er also nur einen Klumpen von 12 Unzen haben, die Hälfte aber auch noch größere Massen zu schmelzen. — Hr. Macadam, von London, bemerkte dazu, daß er den ungeschickten Apparat construirt und Hrn. Hare verkauft habe (*Edinburgh. N. S. T. XVII p. 393*).

1839. ANNALEN No. 4.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXXVI.

I. *Theorie der elektrischen Telegraphie, nebst Beschreibung eines neuen, auf die physiologischen Wirkungen der Elektricität begründeten Telegraphen;*

von P. O. C. Vorsselman de Heer,
Professor der Physik am Athenaeo zu Deventer.

Es giebt in diesem Augenblick vier, in einem etwas beträchtlichen Maafsstabe ausgeführte elektrische Telegraphen, den von Hrn. Gaufs in Göttingen, den von Hrn. Steinheil in München, den von Hrn. Wheatstone in London, und den von Hrn. Morse in Amerika. Alle diese Apparate wirken durch die *magnetischen* Effecte der Elektricität, entweder, indem sie eine Magnetnadel ablenken, wie die europäischen Telegraphen, oder indem sie weiches Eisen magnetisiren, wie der Telegraph des Hrn. Morse. Die HH. Gaufs und Morse gebrauchen nur eine einzige Kette oder einen einzigen Doppeldraht, der zwischen den beiden telegraphischen Stationen hin- und hergeht. Bei der Einrichtung des Hrn. Steinheil ist nur ein einfacher Draht vorhanden, indem die Erde selbst als Hälfte des Leiters dient. Hr. Wheatstone endlich nimmt fünf Drähte, mittelst deren er alle Buchstaben des Alphabets augenblicklich signalisiren, und durch zweckmäfsige Combination derselben, wenigstens 200 verschiedene Zeichen hervorbringen kann. Bei Errichtung telegraphischer Linien im Grofsen scheint mir das Verfahren des Hrn. Wheatstone den Vorzug zu verdienen. Die ungemeine Leichtigkeit und die grofse Schnelligkeit, mit der sich alle diese Zeichen mittelst fünf Drähte hervorbringen lassen,

Digitized by Google

entschädigen reichlich für die erhöhten Kosten, die aus der Construction entspringen. Der Telegraph des Hrn. Wheatstone hat vor dem des Hrn. Gaufs denselben Vorzug, wie das Decimalsystem vor dem diadischen, bei welchem man nur die Ziffern 0 und 1 gebraucht, um alle möglichen Zahlen auszudrücken.

Ich will nicht eingehen in das Detail der sinnreichen Methoden, durch welche diese Herren ihre Telegraphen theils auf den *Gesichts*-, theils auf den *Gehörsinn* wirken lassen, eben so wenig wie in die Mittel, welche sie erdacht, damit der Apparat selbst die fortgesandten Zeichen *aufschreibe*. Das ist nicht das Wesentliche der Aufgabe. Es handelt sich hier vor Allem darum, zu wissen, ob die *magnetischen* Wirkungen der Elektricität von der Art seyen, dafs sie, nicht blofs in einer Entfernung von drei oder vier Meilen, wie bei den gegenwärtig ausgeführten Telegraphen [1]), sondern in einer Entfernung von z. B. hundert Meilen, sichtbar gemacht werden können, ohne dafs man nöthig hat Zwischenstationen anzulegen. Diese Stationen sind im Allgemeinen von keinem Nutzen; sie vermehren ohne Noth die Kosten der Anlage einer telegraphischen Linie, da der Zweck der Telegraphie der ist, eine Nachricht von einem Ende dieser Linie nach dem andern zu übertragen, nicht im ganzen Lande zu *verbreiten*. Gesetzt z. B. man wolle eine Correspondenz zwischen Havre und Paris errichten. Kann man die Nachrichten in einem Zuge von der einen Station nach der andern hin versetzen: wozu bedarf es dann noch einer oder mehrer Zwischenstationen?

Theoretisch gesprochen ist die Antwort leicht. Denn einerseits besitzt man die Mittel, die Menge der durch die Drahtleitung laufenden Elektricität zu vergröfsern, entweder indem man die Anzahl oder die Oberfläche

1) Die gröfste Länge der Drahtleitung findet sich in Hrn. Morse's Telegraphen, und dennoch geht sie nicht über vier Lieues. (*Compt. rend.* 10. *Sept.* 1838, *p.* 595.)

Digitized by Google

de Plattenpaare vergrößert. Andererseits kann man den galvanometrischen Apparaten eine fast unbegränzte Empfindlichkeit geben, so daſs es keinen theoretischen Grund giebt, warum nicht die magnetischen Effecte sich in jeglichen Entfernungen zeigen sollten.

Allein unter *practischem* Gesichtspunkt gewinnt die Aufgabe ein anderes Ansehen. Um aus einer Entfernung von nur etwa zwanzig Meilen eine Ablenkung der Magnetnadel hervorzubringen, bedarf es ungeheurer elektromotorischer Apparate oder Galvanometer von äuſserster Empfindlichkeit, die aus diesem Grunde leicht störenden Einwirkungen ausgesetzt seyn würden. Zugleich sind, als Leiter, Drähte von zweckmäſsiger Dicke nöthig, und dieſs würde die Kosten der Errichtung einer telegraphischen Linie für groſse Entfernungen sehr erhöhen. Nach Rechnungen, die auf die Versuche der berühmtesten Physiker begründet wurden, bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, daſs man, allgemein gesprochen, das Problem der elektrischen Telegraphie nicht suchen muſs durch die *magnetischen* Wirkungen zu lösen.

Besser wäre es, Sömmering's Idee wieder aufzunehmen, wie er, die telegraphischen Zeichen in den *chemischen* Actionen der Elektricität zu suchen; allein was mir auffallend scheint, das einfachste Mittel, das wohlfeilste, ich möchte sagen das einzige, welches man für sehr groſse Entfernungen anwenden kann, ist bisher vernachlässigt worden von den Physikern, die sich mit diesem Probleme beschäftigt haben. Es sind die *physiologischen* Wirkungen der Elektricität, welche die Grundlage des neuen Telegraphen bilden, den ich habe anfertigen lassen, und dessen Beschreibung ich dem wohlwollenden Urtheile der Gelehrten vorlege. Es ist der erste physiologische Telegraph, welcher erdacht worden; es ist auch der erste Apparat, der die Ideen nicht durch den *Gesichts-* oder *Gehörsinn*, sondern lediglich durch den *Tastsinn* forttragen könnte.

Digitized by Google

Bevor ich meinen Apparat im Einzelnen beschreibe, will ich das Princip desselben entwickeln, und die Vortheile darthun, welche der *physiologische* Telegraph nothwendig vor jedem anderen, auf den *magnetischen* Wirkungen der Elektricität beruhenden, System der Telegraphie voraus hat.

Die *Intensität* des elektrischen Stroms einer einfachen Volta'schen Kette wird ausgedrückt durch die Formel:

$$I = \frac{C}{R+r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

I ist die Intensität des Stroms, und sie bleibt in jedem Querschnitt der Kette dieselbe. Es ist die *Quantität* der Elektricität, die in der *Einheit* der Zeit durch jeden Querschnitt geht.

C ist eine Constante, welche von den Dimensionen des Apparates unabhängig ist, und dieselbe bleibt, was für ein Leitungsvermögen die zwischen die Zink-Kupferplatten eingeschaltete Flüssigkeit auch haben mag, vorausgesetzt es sey die Wirkung eines nämlichen Elektrolyten, welche zur Elektricitäts-Erregung dient. Mithin verändert der Werth von C sich nicht, wenn man dem Wasser Salze, Alkalien oder Säuren zusetzt, welche selber, wie z. B. Schwefelsäure und Salpetersäure, nicht elektrolysirbar sind; wenn aber der hinzugefügte Körper selbst ein Elektrolyt ist, so mufs der Werth von C einige Aenderung erleiden, wie es z. B. der Fall ist mit Chlorwasserstoffsäure, ein Fall, in welchem C geringer wird.

R ist der *Widerstand* des Elements (der Kette aufser dem Schliefsdraht. *P.*) und r der des Leitungsdrahts, der die Kette schliefst. Dieser Widerstand ist nichts anderes als die *Länge*, dividirt durch das Product des Querschnitts in die *Leitungsfähigkeit*, so dafs wir haben:

$$R = \frac{L}{CS} \quad , \quad r = \frac{l}{cs}.$$

Digitized by Google

Die Formel (1) ist im Grunde die nämliche, welche, vor langer Zeit von Hrn. Ohm gegeben, und von Hrn. Pouillet, so wie von Hrn. Fechner, durch schöne Versuche bewiesen worden ist. In einem, der Pariser Academie am 23. Juli 1838 übergebenen »*Mémoire sur quelques points de l'éctricité voltaïque*,« mit dessen Berichterstattung die HH. Becquerel und Poisson beauftragt sind, habe ich gesucht aus dieser Formel alle Folgerungen auf eine eigenthümliche Weise herzuleiten und zu entwickeln.

Vereinigt man n ähnliche Elemente, von denen jede den Widerstand $=R$ gewährt, zu einer Säule, so wird die *Intensität* des Stroms ausgedrückt durch die Formel:

$$I=\frac{nC}{nR+r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

Wenn also ein Element, dessen *Gesammtwiderstand* $=R$, in n ähnliche Plattenpaare *getheilt* wird, so wird der Widerstand jedes Paares $=nR$, und also die Intensität des Stroms:

$$I=\frac{nC}{n^2R+r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Um also in einem Draht, dessen Widerstand $=r$, die gröfste Intensität des Stroms zu erzeugen, mufs der Nenner $nR+\frac{r}{n}$ ein Minimum werden. Diefs findet statt, wenn $n=\sqrt{\frac{r}{R}}$, und das *Maximum* der Intensität wird also:

$$=\frac{C}{2\sqrt{rR}}.$$

Hienach kann man leicht alle Aufgaben lösen, welche sich bei der magnetischen Wirkung der Elektricität für jegliche Entfernung darbieten.

Um unsere Formeln zur Rechnung anzuwenden, nehme ich zur *Einheit des Widerstandes*, den eines Kupferdrahts von 1 Met. Länge und 1 Mm. Durchmes-

Digitized by Google

ser; und zur gröfseren Einfachheit setze ich voraus, die Verbindung der beiden telegraphischen Stationen sey durch einen Draht von dieser Dicke bewerkstelligt. Der Widerstand einer einfachen Volta'schen Kette, bei der die Oberfläche = 1 Quadratmeter, die Dicke der Flüssigkeit zwischen den Zink-Kupfer-Platten = 1 Centimeter, und die Leitungsfähigkeit derselben = 0,1. (die einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zur Einheit genommen), findet sich durch die Formel:

$$R = \frac{\frac{\pi}{4}(0{,}001)^2}{1} \cdot \frac{15000000}{0{,}1} \cdot 0^m{,}01.$$

Da, nach Pouillet's Versuchen, die Leitungsfähigkeit des Kupfers = 15000000. Führt man diese Rechnung aus, so findet man:

$$R = 1^m{,}18,$$

das heifst: ein solches Element bietet denselben Widerstand dar, wie ein $1^m{,}18$ langer Kupferdraht von 1 Mm. Durchmesser. Man kann den Widerstand vermindern, entweder durch Verringerung der Dicke der Flüssigkeit, oder durch Vergröfserung ihrer Leitungsfähigkeit, und nach der Kenntnifs dieser Elemente kann man immer den Zahlenwerth berechnen. Zur Fixirung der Ideen wollen wir annehmen, dafs der Widerstand einer flüssigen Schicht von 1 Meter Oberfläche auf 1 Centimeter Dicke gleich sey dem eines Kupferdrahts von 1 Meter Länge und 1 Millim. Durchmesser. Was übrigens auch der Zahlenwerth von R seyn mag, so bleibt doch der Gang der Schlüsse derselbe.

Diefs gesetzt, wie grofs mufs die Zahl der Plattenpaare seyn, in welche man eine Gesammtfläche $= R$ zu theilen hat, um in einer Entfernung von z. B. 45 Kilometern, d. h. in einer Kette von 90 Kilometern Länge, die gröfste Intensität des Stroms hervorzubringen.

Da $\sqrt{\frac{r}{R}} = 300$, so mufs man das Element in 300

Digitized by Google

Plattenpaare theilen. Die Intensität des Stroms wird dann $= \frac{C}{600}$, d. h. dieselbe wie die eines einfachen Elements von $\frac{1}{6}$ Quadrat-Decimeter Oberfläche, wenn man als Leiter einen so dicken Draht anwendete, dafs man dessen Widerstand in Bezug auf den dieses Elements vernachlässigen könnte.

Hätte man die Fläche in 100 Paare getheilt, würde man haben $I = \frac{C}{1000}$. Mit 10 Paaren würde die Intensität nur $\frac{C}{9010}$ seyn, und mit einem einfachen Element von derselben Gesammtfläche fände man $\frac{C}{90001}$.

Man sieht, in welchem Verhältnifs man die Zahl der Paare, wegen der Entfernung, in welcher der elektrische Strom seine Wirkung äufsern soll, vermehren müfste; denn alle Wirkungen, durch welche der Strom sein Daseyn kund geben kann, hängen einigermafsen von seiner Intensität ab.

Nach Faraday's Versuchen stehen die *chemischen* Wirkungen *im geraden Verhältnifs der Intensität des Stroms.*

Dasselbe Gesetz gilt für die *magnetischen* Wirkungen, sowohl für die Ablenkungen der Magnetnadel, nach den Versuchen von Becquerel, wie für die Magnetisirung des weichen Eisens, nach denen von Jacobi.

Anlangend die *thermischen* Wirkungen der Elektricität, so stehen auch sie im *geraden Verhältnifs der Intensität des Stroms*, allein zugleich auch *im umgekehrten des Querschnitts und der Leitungsfähigkeit* des sich erwärmenden Drahts. Die frei gewordene *Wärmemenge* in einem Stück des Leiters, dessen Länge, Querschnitt und Leitungsfähigkeit respective durch l, c, s ausgedrückt, werden, wird also proportional seyn $I\frac{l}{cs}$, d. h. dem, was

Digitized by Google

wir anderswo die *Dichtigkeit* des Stroms genannt haben. Ich sagte, die in dem Draht entwickelte *Wärmemenge*, denn die *Temperatur* desselben ist eine verwickeltere Function, in welche auch dessen Wärmecapacität eingeht. Uebrigens wird der Beweis dieses Satzes vielleicht der Gegenstand einer besonderen Abhandlung seyn.

Endlich scheinen auch die *physiologischen* Effecte im *geraden Verhältnifs der Dichtigkeit des Stroms* zu stehen. Denn die Empfindung, welche der Durchgang der Elektricität durch die Nerven in irgend einem Theile des Körpers hervorbringt, wird desto merklicher, je gröfser die Intensität des Stroms und je kleiner der auf der Richtung des Stroms winkelrechte Querschnitt des Körpers ist. So giebt der Strom, welcher, wenn er durch die ganz in Quecksilber getauchten Hände in den Körper tritt, keine wahrnehmbare Empfindung hervorbringt, einen merkbaren Schlag, wenn er durch die Fingerspitzen eintritt, obwohl im letzteren Fall seine Intensität geringer ist [1]). Deshalb erzeugt auch der Strom, der in den Fingern eine Erschütterung giebt, keine Wirkung in den Armen, deren Querschnitt gröfser ist; in dem Maafse aber, als man die Intensität des Stromes erhöht, kann man auch die Erschütterung in den Armen und bis zur Brust fühlbar machen. Das weifs man längst durch die Entladungen der Leidner Flasche.

Kurz die *chemischen* und *magnetischen* Wirkungen des Stroms hängen ab von der Elektricitätsmenge, die in der Zeiteinheit durch die *ganze Ausdehnung eines Querschnitts* geht; denn alle Elemente dieses Querschnitts wirken gemeinschaftlich, sowohl um die Magnetnadel abzulenken oder Eisen zu magnetisiren, als auch, um die Bestandtheile elektrolytisirbarer Körper zu trennen. Allein bei den *thermischen* und *physiologischen* Wirkungen hängt der Effect von der Elektricitätsmenge

1) Becquerel, *Traité, T. V p.* 283.

Digitized by Google

ab, die sich in *jedem Elemente eines Querschnitts* befindet, weil er sich in diesen Elementen selbst äufsert.

Hienach begreift man leicht, weshalb die chemischen und magnetischen Wirkungen im geraden Verhältnifs der Intensität des Stroms stehen, während die thermischen und physiologischen proportional der Dichtigkeit desselben sind. Jedoch hängen auch die chemischen Wirkungen in sofern von dieser ab, als, bei einer Dichtigkeit unterhalb einer gewissen Gränze, die Zersetzung aufhört *merkbar* zu seyn. Dieſs macht, dafs man in einer und derselben Kette eine gröfsere Menge Gas sammeln kann, wenn die Elektroden bloſse Drähte sind, als wenn man sich Platten von gewisser Ausdehnung bedient. Im letzteren Fall breiten sich die Elemente der Zersetzung auf einer gröfseren Fläche aus, und können sonach reichlicher an den Metallflächen haften, wo sie die Erscheinungen der Polarisation erzeugen, die wir in dem erwähnten Memoir ausführlicher behandelt haben. Sobald man übrigens nur den in *einem und demselben Draht* erzeugten thermischen Effect, oder den in *einer und derselben* Faser erzeugten physiologischen Effect betrachtet, stehen beide im geraden Verhältnifs der Intensität des Stroms.

Nach diesen Entwicklungen ist es leicht, für jeden Fall einen Apparat zu wählen, der zur Hervorbringung eines gewissen elektrischen Effects in gegebener Entfernung geeignet ist. Und darin eben liegt die Lösung des Problems der elektrischen Telegraphie.

Gesetzt z. B. man könnte mit einer Volta'schen Kette von einem Quadratdecimeter Oberfläche in einer Entfernung von tausend Metern, d. h. in einer Drahtleitung von zwei tausend Metern Länge, eine gewisse Ablenkung der Magnetnadel oder eine gewisse magnetische Kraft in weichem Eisen hervorbringen. Man begreift zuvörderst, dafs es einer gewissen Empfindlichkeit der galvanometrischen Apparate bedarf, um in diesem Fall eine merkbare Wirkung zu erhalten, vor allem, wenn

Digitized by Google

man eine Maschinerie in Bewegung setzen und die daraus entspringende Reibungen überwinden will, damit der Telegraph selbst die fortgeleiteten Zeichen *aufschreibe*. Allein damit *derselbe* Effect sich in einer Enfernung von 100 Kilometern äufsere, bedarf es einer Säule von 100 ähnlichen Plattenpaaren, und für jedes Kilometer mehr mufs der Säule ein neues Plattenpaar hinzugefügt werden. Alles dieses sieht man deutlich aus dem Vergleich der Formeln (1) und (2), die wir vorhin gegeben. Von einem neuen Telegraphen, dessen Anlage so bedeutende Kosten verursacht, heifst es aber nicht zu viel verlangen, dafs er seine Zeichen blofs in eine Entfernung von 25 Lieues versetzen solle. Allein andererseits ist es etwas unbequem und besonders kostspielig, eine Säule von 100 Plattenpaaren in Thätigkeit zu setzen und zu erhalten, um so mehr als der Telegraph, so wie ich ihn auffasse, nicht blofs für die Bedürfnisse der Regierung dienen soll, sondern auch zum Nutzen von Privaten, ganz wie die Briefpost. Wie oft müfste man nicht diese ungeheuren Apparate erneuen!

Selbst wenn man sich Voltascher Säulen bediente, scheinen die physiologischen Effecte ein weit zweckmäfsigeres Mittel zur Telegraphie zu seyn als die magnetischen. Nach den schönen Versuchen von Pouillet ist der Widerstand des menschlichen Körpers, wenn der Strom durch beide, ganz in Quecksilber getauchte Hände in denselben eintritt, gleich einer Länge von elf Lieues desjenigen Kupferdrahts, welchen wir zur Messung nahmen [1]). Wenn der Strom nur zwei Finger einer Hand durchdringt, findet sich der Widerstand gleich 77 Lieues des nämlichen Drahts. Nun erzeugt man mit einer Säule von 20 Plattenpaaren eine sehr merkliche Erschütterung in den beiden Fingern; folglich würde eine Säule von 40 Plattenpaaren denselben Effect in einer Kette von zwei Personen hervorbringen, oder in einer Person, die sich in einer Drahtleitung von 77 Lieues Kupferdraht

1) Annalen, Bd. XXXXII S. 305. *P.*

Digitized by Google

befände. Hienach würde eine Säule von 100 Plattenpaaren einer Person, die sich in einer Drahtleitung von 4×77 Lieues oder einer Entfernung von 154 Lieues befände, sehr fühlbare Erschütterungen geben, während dieselbe elektrische Intensität den besagten magnetischen Effect nur bis in einer Entfernung von 25 Lieues ausüben würde. Ich gebe zu, man könnte die Empfindlichkeit der galvanometrischen Apparate so erhöhen, dafs sie aus einer weit gröfseren Entfernung lenkbar wären; allein ich zweifle, ob man für den telegraphischen Gebrauch der Magnetnadel eine gröfsere oder nur eben so grofse Empfindlichkeit als die der Nerven geben könne. Damit 20 Plattenpaare eine Erschütterung in den Fingern geben, braucht man nur schwach gesäuertes Wasser anzuwenden; soll also ein magnetischer Effect eben so anwendbar als telegraphisches Zeichen seyn, mufs sich dieser Effect mit einem *einzigen* Plattenpaar aus einer Entfernung von etwa 2 Lieues oder in einer Drahtleitung von 15400 Meter erzeugen lassen, weil:

$$\frac{20\,C}{20\,R+77\times4000}=\frac{C}{R+15400}.$$

Bei dieser Rechnung haben wir den Widerstand des galvanometrischen oder des um das weiche Eisen geschlungenen Drahts vernachlässigt gegen den Widerstand der Leitungsdrähte. In dem uns beschäftigenden Problem kann daraus kein erheblicher Fehler entspringen; überdiefs ist diefs Element leicht in die Berechnung aufgenommen. Denn nennen wir R den Widerstand des Elements, r den des Leitungsdrahts, und s den des galvanometrischen oder des um das weiche Eisen gewundenen Drahts, so haben wir für eine einzige Kette:

$$I=\frac{C}{R+r+s}$$

und für eine Säule von n solcher Ketten:

$$I=\frac{nC}{nR+r+s},$$

Digitized by Google

Damit also die Intensität in beiden Fällen die nämliche sey, mufs man haben:

$$r' + s = n(r + s),$$

also:

$$r' = nr + (n - 1)s.$$

Diese Formel giebt die Entfernung, aus welcher man mit n Plattenpaaren den nämlichen Effect bewirkt, den man aus der Entfernung $= r$ mit einem einzigen Paare erhält.

Allein in allen diesen Fällen mufs man sich einer sehr grofsen Anzahl von Plattenpaaren bedienen, weil es kein anderes Mittel giebt, aus sehr grofser Entfernung einen magnetischen Effect hervorzubringen. Zwar hat Hr. Steinheil zur Entwicklung eines Stroms in dem Leitdraht eine magneto-elektrische Maschine angewandt, aber wie hat er auch dabei verfahren müssen, um in einer Drahtleitung von nur zwei Lieues Länge und mit galvanometrischen Apparaten von grofser Empfindlichkeit, da der Draht 400 bis 600 Windungen um die Nadel machte, einige Wirkungen hervorzubringen. Er hat um den Anker seines Magneten einen Kupferdraht von 36000 Fufs Länge wickeln müssen [1])! Ich möchte sehen, wie Hr. Steinheil mit seinen ungeheuren Apparaten eine merkliche Wirkung aus einer Entfernung von etwa zwanzig Lieues z. B. hervorbrächte. Er würde bald einsehen, dafs die magneto-elektrischen Actionen zur Entwicklung eines wahrnehmbaren Stroms noch weit unpassender sind als die elektro-magnetischen. Der Grund hievon ist leicht zu finden; allein weil gerade darin die grofse Ueberlegenheit der physiologischen Effecte als telegraphisches Mittel besteht, so will ich sie etwas ausführlich entwickeln.

Bisher haben wir nur von den *stetigen* Strömen gesprochen, und bei diesen sind die chemischen und magnetischen Wirkungen, so wie die thermischen und phy-

1) *Compt. rend.* 10. *Sept.* 1838, *p.* 590.

Digitized by Google

siologischen, wenn man nur *einen und denselben* Draht oder *eine und dieselbe* Faser betrachtet, geradezu proportional der *Intensität* des Stroms, d. h. der *Menge* von Elektricität, die in der *Einheit der Zeit* durchgeht. Allein, wenn der Strom nur pausenweise wirkt, oder wenn man sich instantaner Ströme bedient, wie die Inductionsströme oder die aus der Entladung einer Leidner Flasche entspringenden, so kommt ein anderes, sehr wesentliches Element in Betracht, nämlich die *Dauer* der Zeit, während welcher der Strom den Leiter durchläuft.

Es giebt einen schönen Versuch von Pouillet, welcher mir in mehr als einer Beziehung ein grofses Interesse zu haben scheint. Er bediente sich eines gezahnten Rades, ähnlich dem des Hrn. Masson, bei welchem die Zwischenräume mit Holz ausgelegt sind. Das Rad sitzt auf einer horizontalen Metallaxe, der man eine mehr oder weniger schnelle Rotationsbewegung einprägt. In dem Apparat des Hrn. Pouillet sind die Zwischenräume von Holz und Metall gleich grofs, und man kann dem Rade eine solche Geschwindigkeit ertheilen, dafs ein Zahn in fast $\frac{1}{70000}$ Secunde vorübergeht. Die Axe des Rades ist mit dem einen Pol der Säule verbunden, während eine Messingzunge, die, sanft auf den Umfang drückend, folgweise jeden Zahn berührt, mit dem andern Pol in Gemeinschaft steht. Sonach geht der Strom nur in der *halben* Zeit hindurch, und Pouillet hat gefunden, als er die Rotationsgeschwindigkeit so weit gesteigert hatte, dafs die Nadel keine Schwingungen mehr machte, sondern zu einer festen Ablenkung gekommen war, — dafs diese Ablenkung die *Hälfte* war von der, welche bei dem *stetigen* Strom stattfand [1]).

Die *Intensität* des Stroms, d. h. die *Menge* der aus der Säule in den Leiter gehenden Elektricität, *dividirt durch die Zeit* (wohl verstanden: *die* Zeit, während

1) Becquerel, *Traité*, *V*, *p.* 275. (Annal. Bd. XXXXII S. 300. *P.*)

Digitized by Google

welcher der Contact besteht), bleibt hier die *nämliche*, der Strom mag stetig oder in irgend welchen Pausen wirken. Wenn die Rotationsgeschwindigkeit so grofs ist, dafs jeder Zahn in $\frac{1}{7000}$ Secunde vorübergeht, so dient die *Elektricitätsmenge Q*, welche sich bei jeder Unterbrechung entladet, *dividirt durch diese Zeit*, als Maafs für die *Intensität* des Stroms. Allein im Fall einer stetigen Berührung wäre es, wie wenn 7000 Ströme von dieser nämlichen Intensität in *einer* Secunde vorübergingen, während in dem Apparat des Hrn. Pouillet der in einer Secunde auf einander folgenden Ströme nur 3500 da sind. Mithin endlich wird die Summe der Wirkungen der Ströme, seyen diese unterbrochen oder stetig, proportional seyn der *Menge* der Elektricität, welche während dieser Zeit den Leiter durchläuft.

Schon Faraday hat diese Bemerkung gemacht, indem er sagt: *If the same absolute quantity of electricity pass through the galvanometer, whatever may be its intensity, the deflecting force upon the needle is the same* [1]), Dieser Satz hat Hrn. Sturgeon zu einigen wenig begründeten Einwürfen veranlafst. Derselbe nennt ihn ohne Anstand: »*so exceedingly vague and inconclusive, that it cannot, with propriety, be said to express any thing* [2]).« Wie könnte, sagt er, die ablenkende Kraft dieselbe bleiben für dieselbe Elektricitätsmenge, wenn diese den Leiter in einer Secunde, einer Minute, einem Monat oder einem Jahre durchliefe? Die Einwürfe des Hrn. Sturgeon und die Art, wie er sich nur zu oft gegen einen seiner gefeiertesten Landsleute ausdrückt, sind mindestens lächerlich, um nicht mehr zu sagen. Wenn eine gewisse Elektricitätsmenge, bei Durchlaufung des Leiters in z. B. 1″, eine Ablenkung erzeugt, so ist klar, dafs wenn sie zu jener 1′ gebrauchte, diese 60

1) *Phil. Transact.* 1833, *No.* 365. (Ann. Bd. XXIX S. 375.)

2) *Annals of Electricity*, *Oct.* 1836, *p.* 53.

Digitized by Google

Mal kleiner seyn würde; allein dafür würde auch die Dauer derselben 60 Mal länger seyn [1]). Das ist der Sinn, den man den Worten Faraday's beilegen mufs, und wenn er ihn auch nicht auf eine deutliche Weise ausgesprochen hat, so steht er doch zu hoch in der Achtung der Gelehrten, als dafs er die Ausfälle des Hrn. Sturgeon verdient hätte.

Die *Summe der Effecte*, die in einer *gegebenen Zeit* ausgeübt werden, mufs demnach gemessen werden durch die *Elektricitätsmenge*, welche während dieser Zeit den Leiter durchläuft; allein der *Effect*, welchen man in irgend einem *Augenblick* beobachtet, ist proportional der *Intensität* des Stroms, vorausgesetzt jedoch, dafs dessen *Dauer* lang genug sey, damit dieser Effect sein Maximum erreichen könne. Gesetzt, eine Magnetnadel gelange unter der Einwirkung eines stetigen Stroms in einer Secunde auf eine gewisse Ablenkung. Alle Elektricität, welche in der zweiten und den folgenden Secunden den Leiter durchläuft, dient nur dazu, die Nadel in dieser Gleichgewichtslage zu erhalten. Wenn aber der Strom nur eine Dauer von z. B. einem Tausendstel einer Secunde besäfse, so ist klar, dafs er die nämliche Ablenkung nicht wird erzeugen können. Dennoch würde seine *Intensität* nicht geändert seyn; aber seine *Dauer* wäre

1) Ich setze jedoch voraus, dafs diese Minute vertheilt sey auf 60", die in gewissen Intervallen, nach welchen die Magnetnadel ihre Gleichgewichtslage wieder angenommen hätte, auf einander folgen: denn sonst würde die Aufgabe verwickelter, und man müfste die Natur der Nadel, auf welche gewirkt wird, in Betracht nehmen. So könnte es wohl geschehen, dafs dieselbe End-Ablenkung durch dieselbe Elektricitätsmenge erzeugt würde, mochte sie in einer, in zwei Secunden oder in einer weit kürzeren Zeit durchgehen. Es brauchte die Nadel z. B. nur eine Oscillation in etwa zehn Secunden zu machen. Dann würde sie nach Ablauf der ersten Secunde noch fast parallel unter dem Leitdraht seyn, und die in der zweiten Secunde anlangende Elektricitätsmenge könnte unter denselben Umständen wie die vorhergehende wirken. Uebrigens gehört diefs sonderbare Problem in das Gebiet der Mechanik.

zu kurz, als dafs eine hinlängliche Menge von Elektricität den Leiter durchlaufen könnte. Um dieselbe Ablenkung in einem Tausendstel einer Secunde mit einem Strom zu erhalten, müfste man ihm eine tausend Mal gröfsere Intensität verleihen.

Dadurch erklären sich die Erscheinungen, welche die auf den Belegen unserer Leidner Flaschen angehäufte Elektricität darbietet. Selbst bei Entladung durch einen wenig leitenden Körper besitzt diese eine *Intensität*, weit gröfser als die, welche man bisher mit den ungeheuersten Volta'schen Apparaten erzeugen konnte; allein dafür ist auch die *Quantität*, welche sich dort angehäuft befindet, unendlich geringer als die, welche man mit einer Volta'schen Kette, wie klein sie auch sey, in einer Secunde z. B. entwickeln kann [1]). Hätte man ein Mittel, die Entladungen einer Leidner Flasche anhaltend und ununterbrochen nur 1 Secunde lang durch einen Metalldraht gehen zu lassen, so würde man Wirkungen erhalten, von denen man sich schwer eine Vorstellung macht. Denn angenommen, eine Leidner Flasche entlade sich in einer Tausendstel-Secunde durch einen Metalldraht, so würde man in einer Secunde successiv tausend solche Entladungen haben, von denen eine einzige hinreichte, den Draht zu schmelzen.

Es ist aber gerade seine kurze Dauer, weshalb der Strom einer Leidner Flasche nur schwierig eine chemische und magnetische Wirkung ausübt. Hier reicht die *Intensität* des Stroms allein nicht aus; er bedarf auch einer gewissen *Dauer*; es ist eine Quantität des Fluidums nothwendig, um die Magnetnadel abzulenken und die Bestandtheile eines Körpers zu trennen. Indefs diese selbe Elektricität erzeugt sehr intensive physiologische Effecte. Hier macht die Intensität Alles. Um eine Empfindung in

1) Siehe vor Allem Faraday, *Phil. Transact.* 1833, *No.* 371 *etc.* (Ann. Bd. XXIX S. 376.)

Digitized by Google

in den Nerven hervorzurufen, genügt es, dafs eine gewisse Elektricitätsmenge sie innerhalb einer gewissen Zeit durchlaufe. Die *Dauer* dieser Zeit macht nichts dabei. *Mithin ist die Elektricitätsmenge, welche eine sehr starke physiologische Wirkung ausübt, unendlich geringer, als die, welche zur Hervorbringung einer Ablenkung selbst einer sehr empfindlichen Magnetnadel nöthig ist.* Auf diesem Satz beruht die Vorzüglichkeit der physiologischen Effecte als telegraphisches Mittel. Man bedarf hier nicht der *stetigen* Ströme; selbst mit *instantanen* lassen sich diese Effecte hervorbringen, und daraus entspringt eine grofse Oeconomie für die Mittel, deren man sich zur Entwicklung des elektrischen Fluidums bedient.

Die Ströme, welche den beabsichtigten Zweck ausgezeichnet erfüllen, sind die magneto-elektrischen, und vor allem die durch galvanische und elektro-magnetische Induction erzeugten.

Mit einer magneto-elektrischen Maschine von Clarke, versehen mit ihrer Intensitäts-Armatur, um welche ein 1500 Meter langer Draht gewickelt war, konnte ich durch eine Kette von vier Personen, die sich mit den trocknen Händen anfafsten, einen sehr fühlbaren Schlag geben. Gesetzt diese Personen berührten sich so innig, wie wenn sie ihre Hände ganz in Quecksilber getaucht hätten (was indefs schwerlich der Fall ist, vor allem im Moment, wo sie den Schlag empfangen), so ist klar, dafs ich mit diesem Apparat einer Person, die sich in einer Drahtleitung von 32 Lieues, d. h. in einer Entfernung von 16 Lieues befände, einen fühlbaren Schlag hätte geben können. Hr. Steinheil bekam freilich mit seinem *sechs und dreifsig tausend* Fufs langen Draht merkwürdigere Wirkungen. Allein es ist wohl zu bemerken, dafs man durch Vermehrung der Drahtwindungen die Intensität des Stroms nicht bis in's Unbestimmte erhöhen kann. Es giebt hier eine Gränze, abhängig von der Länge der Leitungsdrähte, die vom Strom durchlaufen

werden sollen; mithin mufs man, zufolge der schönen Arbeit von Lenz [1]), für jeden einzelnen Fall die den Drahtwindungen zu gebenden Dimensionen nach der verlangten Wirkung bestimmen. Als nur eine einzige Person in der Kette war, erfuhr ein sehr empfindliches Galvanometer, das ich eingeschaltet hatte, nicht die geringste Bewegung.

Indefs erhält man weit kräftigere Wirkungen, wenn man sich der *secundären* Ströme bedient. Ich habe über diesen Gegenstand einige Versuche gemacht mit einem von Clarke construirten Apparat, welcher zum reichen Kabinet des Hrn. Nairac, eifrigen Liebhabers der physikalischen Wissenschaften zu Arnheim, gehört. Er besteht ganz einfach aus einem hölzernen Cylinder, welchen zwei wohl gesonderte Drahtgewinde umgeben. Das erste ist gebildet aus einem 90 Fufs engl. langen und $\frac{1}{20}$ Zoll dicken Kupferdraht; es dient als Leiter des ursprünglichen Stroms. Ueber diesem befindet sich das zweite Gewinde, bestehend aus einem Kupferdraht von 1500 Fufs Länge und $\frac{1}{30}$ Zoll Dicke; in diesem entwikkelt sich der Inductionsstrom. Man leitet den Strom einer Volta'schen Kette durch das erste Gewinde; die Enden des zweiten sind verbunden mit dem Körper, und in dem Augenblick, da man die Berührung unterbricht oder herstellt, erhält man einen wahrhaft unerträglichen Schlag, während das Galvanometer nicht von der Stelle weicht, selbst wenn die Kette ganz metallisch ist. Noch kräftiger werden stufenweise die Wirkungen, wenn man in den Holzcylinder einsteckt: ein massives Stück Eisen, einen hohlen Cylinder von Weifsblech, und vor allem ein Bündel dicht zusammenliegender Eisendrähte. Mit dieser letzten Vorrichtung und einer Volta'schen Kette von einem Quadratfufs Oberfläche, gab ich durch eine Kette von funfzehn Personen eine sehr fühlbare Erschütterung. Mit diesem einfachen Apparat also, welcher kaum

1) Poggendorff's Annalen, 1835, Bd. XXXIV S. 385.

Digitized by Google

mehr als 30 Gulden (60 Francs) kostet, und in der Annahme, dafs der Widerstand jeder Person nur 11 Lieues betrage, kann man aus einer Entfernung von wenigstens 77 Lieues einen merklichen Schlag geben. Ich zweifle nicht, dafs es mit Apparaten dieser Gattung gelingen werde, eine Erschütterung von Paris nach St. Petersburg zu übertragen.

Die Vorzüge der physiologischen Wirkungen als Mittel zur Telegraphie vor jeder anderen bisher erdachten Einrichtung glaube ich demnach hinreichend erwiesen zu haben. Es ist nun Zeit, den Telegraph, den ich nach diesem Princip construiren liefs, zu beschreiben. Der Apparat ist so einfach, dafs wenige Worte zum Verständnifs seines Mechanismus genügend seyn werden.

Aus den früher angegebenen Gründen wende ich zehn Drähte an. Diefs erhöht zwar die Kosten der Construction, welche indefs bei dem physiologischen System desto geringer sind, als man Drähte von geringerer Dicke anwenden kann. Die Enden dieser zehn Drähte sind diefs- und jenseits verknüpft mit zehn vollkommen gleichen Tasten, welche unter einander in keiner metallischen Verbindung stehen; es würde sogar vortheilhaft seyn, sie auf gewöhnliche Weise zu isoliren. Die Apparate, welche die Zeichen geben und empfangen sollen, sind durchaus gleich; es genügt also, einen einzigen zu beschreiben.

Jede Taste ist doppelt, so dafs gleichsam zwei Klaviere da sind, das eine unter dem andern (Taf. V Fig. 1 und 2). Die beiden Tasten, die obere und untere, sind metallisch vereinigt; allein man kann nach Belieben die eine oder die andere niederdrücken, und dann tritt jede für sich in ein Gefäfs mit Quecksilber. Somit können die Tasten der oberen Reihe in die Gefäfse P und N', die der unteren Reihe in P' und N eintauchen; die Gefäfse N, N' und P, P' sind metallisch verbunden. Jede Taste ist belegt mit einem Kupferstreifen, der, um in

die Gefäfse tauchen zu können, an seinem Ende rechtwinklich gekrümmt ist. In den Tasten der unteren Reihe sind Löcher angebracht, damit die oberen Tasten durchgehen und in die Gefäfse P und N' eintreten können; letztere sind mit den beiden Polen des elektrischen Apparats verbunden. Am andern Ende des Telegraphen befindet sich ein Beobachter, der seine zehn Finger auf die zehn Tasten entweder der oberen oder der unteren Reihe setzt.

Man sieht, man kann bei dieser Einrichtung jedweden zwei Fingern eine Erschütterung mittheilen; dieſs giebt für die zehn Finger $\frac{10\times 9}{2}=45$ Combinationen, welche eben so viele Zeichen vorstellen können. Die Erschütterungen, welche stattfinden, wenn man den Strom durch einen Finger der linken, und einen Finger der rechten Hand gehen läfst, sind 25 an der Zahl; sie sollen die Buchstaben des Alphabets vorstellen. Man bringt sie hervor, wenn man eine der links liegenden Tasten I bis V und eine der rechts liegenden VI bis X niederdrückt, vorausgesetzt, dafs man sie aus derselben, entweder oberen oder unteren, Reihe nehme, und zugleich in der Drahtleitung einen secundären Strom erregt. Alsdann fühlen die Erschütterung die beiden Finger, welche auf die Tasten gesetzt sind, die den am Orte der Zeichengebung niedergedrückten entsprechen. Zur Herabdrückung dieser Tasten bedient man sich kleiner Holzstücke oder besser noch, zieht Handschuhe von Seide oder Wolle an; sonst empfindet man selber eine Erschütterung, welche die Wirkung, die man am andern Ende der Drahtleitung hervorzubringen beabsichtigt, schwächen würde.

Die Erschütterungen in den beiden Fingern sind nicht von gleicher Stärke. Die stärkste erhält der Finger, welcher im Sinn der Nerven-Verzweigung von dem Strom durchlaufen wird, d. h. zu welchem der Strom

Digitized by Google

austritt. Die Thatsache ist bekannt, und Hr. Marianini hat davon eine sehr annehmliche Theorie gegeben [1]). So geschieht es, dafs die Erschütterung in dem einen Finger sehr deutlich ist, während sie in dem andern kaum verspürt wird. Durch folgendes sehr einfaches Mittel hebt man diesen Uebelstand. Nachdem man beide Tasten niedergedrückt hat, vollzieht man die Berührung, und, die Tasten gesenkt lassend, unterbricht man dieselbe gleich darauf. Die beiden Ströme, die sich erzeugen, gehen in entgegengesetzter Richtung, und es bleibt dann kein Zweifel mehr, welche Finger vom elektrischen Fluidum durchströmt wurden.

Läfst man den Strom durch zwei Finger *Einer* Hand gehen, der z. B., deren Finger auf die Tasten I bis V gesetzt sind, so erhält man noch $\frac{5\times4}{2}=10$ Combinationen, deren ich mich zur Vorstellung von Ziffern bediene. Man bringt diese Erschütterung hervor, indem man zwei Tasten, eine aus der oberen und eine aus der unteren Reihe desselben Klaviers niederdrückt. Hienach bleiben uns noch 10 Zeichen, welche man durch Herabdrückung einer Taste in jedem Klavier von VI bis X geben kann. Man kann diesen Zeichen jede für zweckmäfsig erachtete Bedeutung geben. Sie dienen z. B. dazu, das Ende eines Worts oder eines Satzes zu bezeichnen; anzugeben, ob eine telegraphische Nachricht für die Station, welche sie empfängt, bestimmt sey, oder sogleich einer folgenden Station zugeschickt werden solle; zu bescheinigen, dafs man das Zeichen empfangen habe, oder zu jeder anderen Bezeichnung, welche man ihnen gelegentlich zu geben erachtet. Man kann auf die Tasten an den beiden Enden der Drahtleitung selbst die Buchstaben oder Ziffern schreiben, welche sie fortzuschicken bestimmt sind, wie man aus Fig. 2 Taf. V ersieht. Drückt

1) *Annal. de chimie, XL, p.* 225. — *Bibl. univers.* 1829, *T. XLII p.* 287.

man z. B. die Tasten III und VIII aus derselben Reihe nieder, so wird der Buchstabe *n* fortgesandt; um die Ziffer 3 fortzuschicken, drückt man gleichzeitig die obere Taste I und die untere V herab, oder, was auf eins hinausläuft, die untere Taste I und die obere V.

Hienach begreift man den ganzen Mechanismus des Apparats. Hat der Beobachter in *B* eine Nachricht empfangen, und will darauf antworten, so braucht er nur Handschuhe anzuziehen und der Beobachter in *A* seine zehn Finger auf die Tasten zu setzen. So wird, ohne irgend etwas an dem Apparat zu ändern, eine andere Nachricht in entgegengesetzter Richtung fortgesandt; allein *derselbe* Apparat kann auch zur Uebertragung einer Nachricht nach einer dritten Station *C* angewandt werden. Zu dem Ende werden die Tasten, welche von recht trocknem Holz, von Glas oder von irgend einer isolirenden Substanz verfertigt sind, unten oder zur Seite bekleidet mit anderen Metallstreifen, die mit den zur Station *C* führenden Drähten vereinigt sind und mit den Streifen auf der oberen Seite keine Gemeinschaft haben. Beim Herabdrücken der Tasten treten sie in Verbindung mit anderen Quecksilberbehältern, als zur Correspondenz zwischen *A* und *B* dienen, und diese Behälter sind verbunden mit den Polen des elektromotorischen Apparats. In demselben Zeitpunkt, wo man die Erschütterung in den beiden Fingern bekommt, hat man nur die ihr entsprechenden Tasten herabzudrücken und den Apparat in Thätigkeit zu setzen, was z. B. durch eine Bewegung des Fufses oder sonst einen leicht zu erdenkenden Mechanismus geschieht. Dann wird dieselbe Nachricht *augenblicklich* zu der folgenden Station *C* gesandt, und man erhält sie sonach auf beiden Stationen genau in demselben Zeitpunkt. Ist die Nachricht für *C* bestimmt, und braucht man sie in *B* nicht zu kennen, so hat man nur die zwei erwähnten Arten von Streifen, die obere und untere, zu vereinigen, vorausgesetzt, der angewandte

Digitized by Google

Apparat sey kräftig genug, dafs er die Erschütterung von *A* bis *C* fortpflanzen könne.

Ich habe durch den Orgelbauer Holtgreve zu Deventer, einem Mechaniker voll Eifer und Talent, einen solchen Apparat ausführen lassen; und am 31. Jan. 1839, in einer Sitzung unserer physikalischen Gesellschaft, hatten mehre Mitglieder selber Gelegenheit Versuche damit anzustellen, und sich von der aufserordentlichen Leichtigkeit der Fortsendung der Zeichen zu überzeugen. Ich kann behaupten, dafs es bei einiger Uebung gelingt, sie mit grofser Schnelligkeit zu geben und zu vernehmen, mit einer weit gröfseren, als man irgend von einem magnetischen Telegraphen erwarten kann. Nicht alle Personen sind gleich empfänglich für die Erschütterungen; allein ändert man die Gröfse der elektromotorischen Apparate, deren man in den telegraphischen Büreaus einige vorräthig halten mufs, so kann man Stöfse hervorbringen, die der Empfindlichkeit Dessen, der die Finger auf die Tasten setzt, proportional sind.

Es bleibt mir noch zu sagen, durch welches Mittel man den Beobachter benachrichtigen könne, dafs es Zeit sey, sich an den Apparat zu setzen. Denn es ist einleuchtend, dafs man nicht den ganzen Tag die Finger auf einem Klavier halten könne. Zu dem Ende vereinige ich, wenn der Telegraph nicht in Thätigkeit ist, die fünf Tasten eines jeden Klaviers metallisch und befestige daran zwei gehörig lange Drähte, an deren Enden sich zwei Cylinder oder Platten von Metall befinden. Man braucht nur diese Cylinder in den Händen zu halten oder diese Platten an irgend einem Theile des Körpers zu befestigen. Mit dieser Vorrichtung kann man sich zu Bett begeben, kann schlafen, und wenn es Zeit ist aufzustehen, wird ein Schlag es anzeigen, der stark genug ist den Schlaf zu vertreiben, weil dann die Elektricität zugleich durch alle fünf Drähte geht. Ein blofser Ring, dessen beide Hälften isolirt sind, an den Fin-

Digitized by Google

gern getragen, würde auch den beabsichtigten Zweck erfüllen.

Sey es mir nun erlaubt, die Vorzüge des neuen telegraphischen Systems vor jedem bisher erdachten nochmals kurz aufzuzählen.

1) Der physiologische Telegraph ist der *einzige*, welcher für *sehr grofse Entfernungen* angewandt werden kann.

2) Selbst bei verhältnifsmäfsig *kleinen Entfernungen* hat er noch Vorzüge vor dem *magnetischen Telegraph*, weil die Leitungsdrähte in diesem Fall eine weit geringere Dicke haben können. Diefs vermindert die Kosten der Anlage bedeutend.

3) Die telegraphischen Apparate sind weit einfacher und für sehr mäfsige Preise herzustellen. Hr. Morse berechnet die Kosten seiner Maschine, die man an jeder Station aufstellen müfste, zu 1500 Francs [1]). Ich erbiete mich dagegen, für etwa 100 Gulden holl. ein telegraphisches Büreau vollständig mit dem nöthigen Apparat zu versehen.

4) Die Kosten, welche zum Betriebe des Telegraphen erfordert werden, sind unvergleichbar geringer als bei dem magnetischen System. Diefs begreift sich vermöge der geringen Elektricitäts*menge*, die man anwendet; und diefs mufs in den Mitteln zur Erzeugung derselben eine grofse Ersparung veranlassen.

Ich möchte glauben, dafs die holländische Regierung bald einen Versuch im Grofsen mit diesem Communicationsmittel machen lassen werde. Wenn der Telegraph, unter Leitung der Regierung, Privatleuten zum Gebrauche frei steht, wie eine Briefpost, so könnte der Staat eine ziemlich beträchtliche Einnahme in diesem neuen Correspondenzmittel finden. Setzte man den Preis einer telegraphischen Nachricht von Amsterdam, über Utrecht, nach Arnheim, nur auf 4 Gulden holl., und gäbe

1) *Compt. rend.* 10. *Sept.* 1838, *p.* 595.

Digitized by Google

es auf der ganzen Linie täglich nur ein Dutzend solcher zu befördern, so könnte man Beamte halten, Zinsen zahlen, und das Kapital in einigen Jahren abtragen. Uebrigens gehören die Details dieser financiellen Rechnung nicht zum Plan dieser Mittheilung, deren Zweck ein rein wissenschaftlicher ist.

Deventer, 4. Febr. 1839.

II. *Elfte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität;*
von Hrn. Michael Faraday.

(Schlufs von S. 27.)

IV. Vertheilung in krummen Linien.

1215. Unter den aus der Molecular-Ansicht von der Vertheilung hervorgehenden Resultaten, welche, als von besonderer Natur, am besten für oder wider die Richtigkeit dieser Ansicht zeugen können, ist, glaube ich, die vermuthete Wirkung in krummen Linien für jetzt die wichtigste; denn, wenn sich ihr Daseyn auf eine unzweideutige Weise darthun läfst, so sehe ich nicht ein, wie die alte Theorie von einer Wirkung in die Ferne und in geraden Linien länger haltbar sey, oder wie man den Schlufs, dafs die gewöhnliche Vertheilung eine Wirkung angränzender Theilchen sey, noch zurückweisen könne.

1216. Unter den älteren Versuchen giebt es manche, die als günstig für die von mir angenommene Theorie angeführt werden könnten. Solche sind die meisten Fälle von elektro-chemischer Zersetzung, elektrischen Feuerbüscheln, Funken, elektrischem Wehen (*auras*) u. s. w. Indefs da diese als zweifelhafte Beweise angesehen wer-

Digitized by Google

den können, in welchen es stets Strom und eine Entladung elektrischer Intensität sei nur langsam Uebergang von verhältnissmässiger Minimalzeit. Action gewesen sind (1250), so bewährt sich mit solcher Vorsicht, wie sie Uebergang einschlossen, anderen ganz der statischen Elektricität ungleichen.

1217. Es war auch wichtig, diese Versuche in der möglichst einfachsten Weise anzustellen, nicht mehr als Ein isolirendes oder als elektrisches Medium auf einmal anzuwenden, damit nicht Unterschiede in Ausgang der Leitung Platz ergreifen können, die man überhaupt für Resultate einer Verbindung in trennten Linien halten könnte. Es ist deshalb unnöthig, einen hohen Betrag der Unterordnung ängstlich zu beobachten. Ich will zugleich in der einfachen Bezeichnung der Thatsachen bleiben, worin für Luft und dann für andere isolirende Mittel.

1218. Ein massiver Schwefel-Cylinder, 9 Zoll Länge und Durchmesser und 7 Zoll lang, war aufrecht in einen hölzernen Fuß (siehe Fig. 9 Tal. II. der vorhergehenden Bande) befestigt; ein oberes Ende war mit der Verbindung, so daß eine Messingkugel oder ein anderer Gegenstand leicht gelang werden konnte. Dieses wurde in einer Höhe desselben durch Reiben mit warmem Tuche¹ negativ erregt worden, wenn eine Messingkugel *B* von 4 Zoll im Durchmesser auf die obere Ende gelegt, und dann durch einen Draht mit der Erde verbunden war. Elektrometer (1186, 81) wurden mit der Kugel *B* und mit dem Kupfer des Elektrometers positiv so angeführt (1217, legte durch die Verbindung mit der Erde, und dann der Kugel *B*, nachdie leicht, während sie in Contact mit einer Positiven erregt, entladen, und dann wieder

[1] Es handle sich beim gesagt zu werden, daß die Tuchgrund, wie die ihnen Kontakt die noch im Allgemeinen liegend ist, wie es an Schwefel und dieser Luft wenden, wenig haben. Dann, dann noch

trennte sie, und untersuchte die Tragekugel auf die Natur und Stärke ihrer Elektricität. Ihre Elektricität war immer positiv, und die successiv an den Stellen *a*, *b*, *c*, *d* u. s. w. beobachtete Stärke derselben folgende:

bei *a* 1000° und mehr
- *b* 149
- *c* 270
- *d* 512
- *e* 130.

1219. Um das ganze Gewicht dieser Resultate zu begreifen, mufs man wissen, dafs alle Ladungen der Kugel *B* und der Tragekugel Vertheilungs-Ladungen waren, hervorgehend aus der Wirkung der erregten Oberfläche des Schellackcylinders. Denn jegliche Elektricität, welche die Kugel *B* durch *Mittheilung* entweder im ersten Augenblick oder späterhin von der Kugel erhalten haben mochte, war durch unisolirten Contact fortgenommen, so dafs nur die durch *Vertheilung* erlangte übrig blieb. Diefs ergab sich daraus, dafs die aus der Kugel, in ihrem unisolirten Zustande, gezogenen Ladungen immer positiv oder entgegengesetzter Art als die des Schellacks waren. Ferner waren die Ladungen in *a*, *c*, *d* solcher Art, wie man sie von einer Vertheilung in *geraden Linien* erwarten durfte; allein die in *b* war *nicht also*. Sie war offenbar eine Ladung durch Vertheilung; allein eine Vertheilung in *krummer Linie;* denn die Tragekugel konnte, als sie *b* berührte und hernach auf sechs Zoll und mehr von der Kugel *B* entfernt war, wegen der Gröfse von *B*, nicht durch eine gerade Linie mit irgend einem Theil des erregten und inducirenden Schellacks verbunden werden.

1220. Annehmen, dafs der obere Theil der unisolirten Kugel *B* durch den dem Schelllack zugewandten

Entfernung von dieser Stelle behielt, wenn sie auch durch andere Stellen geführt worden, die ihr, unisolirt, einen anderen Zustand gegeben haben würden.

Theil in einem elektrischen Zustande erhalten werde, würde unserer Kenntnifs von diesem Gegenstande widersprechen. Auf der Oberfläche von Leitern wird die Elektricität nur durch Vertheilung festgehalten (1178); und wenn auch einige Personen diefs nicht für isolirte Conductoren zugeben möchten, so werden sie es doch für nicht isolirte Leiter wie die Kugel *B* thun. Um den Gegenstand zu entscheiden, brauchen wir nur die Tragekugel nach *e* zu bringen (Fig. 9), so dafs sie nicht mit *B* in Berührung kommt, sie dann durch einen senkrecht herabgehenden Stab mit dem Boden in Verbindung zu setzen, darauf zu isoliren, und ihren Zustand zu untersuchen. Man wird sie mit derselben Elektricität und selbst in höherem Grade geladen finden, wie wenn sie mit dem Scheitel von *B* in Berührung gewesen war (1224).

1221. Die Voraussetzung ferner, dafs die Vertheilung irgend wie *durch* oder *quer über* das Metall der Kugel wirke, wird durch die einfachsten Betrachtungen widerlegt, besser noch durch eine Thatsache. Wendet man statt der Kugel *B* eine kleine Metallscheibe an; so kann die Tragekugel an oder über der Mitte ihrer Oberfläche geladen werden; nimmt man indefs die Scheibe von etwa 1,5 oder 2 Zoll Durchmesser, wie *C* in Fig. 10 Taf. II so erhält die Tragekugel keine Ladung bei *f*, obwohl es näher dem Rande bei *g* oder selbst *über der Mitte* bei *h* der Fall ist. Diefs findet statt, wenn auch die Scheibe nur aus Blattgold besteht. Hieraus leuchtet ein, dafs die Vertheilung nicht *quer durch* das Metall, sondern durch die Luft oder das di-elektrische Mittel geschieht, und zwar in krummen Linien.

1222. Ich hatte eine andere Vorrichtung, in welcher ein mitten durch den Schellack-Cylinder zur Erde herabgehender Draht mit der Kugel *B* (Fig. 11 Taf. II) verbunden war, um sie fortwährend im nicht isolirten Zustand zu erhalten. Dieser sehr bequeme Apparat

Digitized by Google

gab die nämlichen Resultate wie die früher beschriebenen.

1223. In einem anderen Fall wurde die Kugel *B* von einer zweiten, von dem geriebenen Schellackcylinder einen halben Zoll entfernten Schellackstange getragen; allein die Ergebnisse waren dieselben. Dann wurde der Messingknopf einer geladenen Leidner Flasche statt des geriebenen Schellacks zur Erzeugung der Vertheilung angewandt; allein auch diefs brachte keine Veränderung in den Erscheinungen hervor. Sowohl positive als negative Vertheilungs-Ladungen wurden im Allgemeinen mit demselben Erfolg untersucht. Endlich ward die Vorrichtung in der Luft umgekehrt, um jeden möglichen Einwand gegen die Schlüsse zu beseitigen; allein diese liefen ganz auf dasselbe hinaus.

1224. Aufserordentlich interessant waren einige Resultate, die mit einer messingenen Halbkugel, statt der Kugel *B*, erhalten wurden. Sie hielt 1,36 Zoll im Durchmesser, und, nachdem sie auf den geriebenen Schellackcylinder gelegt worden, wurde die Tragekugel in die in Fig. 12 Taf. II angegebenen Lagen gebracht, wie bei den früheren Versuchen. Bei *i* war die Kraft 112°, bei *k* 108°, bei *l* 65°, bei *m* 35°; nach diesem Punkte hin nahm die Vertheilungskraft allmälig ab, wie zu erwarten stand. Erhob man indefs die Tragekugel bis nach *n*, so stieg die Ladung auf 87°, und noch höher, in *o* sogar auf 105°; in dem noch höheren Punkt *p* betrug die Ladung aber nur 98°, und bei weiterer Erhebung der Kugel fuhr sie in der Abnahme fort. Hier ging die Vertheilung rein um die Ecke. Nichts in der That zeigt besser sowohl die krummen Linien oder Bahnen der durch die Gestalt, Lage und Beschaffenheit der metallenen Halbkugel aus ihrer Geradlinigkeit abgelenkten Vertheilungswirkung, als auch die, so zu sagen, *Seitenspannung* dieser Linien gegen einander; alles hängt,

meiner Ansicht nach, davon ab, dafs die Vertheilung eine Wirkung anliegender Theilchen des di-elektrischen Mittels ist, welche durch ihre Kräfte in einen Polarisations- und Spannungszustand versetzt und nach allen Richtungen gegenseitig verknüpft sind.

1225. Als einen anderen Beweis, dafs alle die Wirkungen vertheilender Art sind, kann ich noch ein, genau vorauszusehendes Resultat anführen, nämlich, dafs, wenn man eine nicht isolirte leitende Substanz neben und nahe an die erregte Schelllackstange bringt, die Vertheilungskraft sich gegen diese richtet, und nicht oben auf der Halbkugel gefunden werden kann. Entfernt man diese Substanz, so nehmen die Linien der Kraft ihre frühere Richtung wieder an. Der Versuch erweist die Seitenspannung dieser Linien, und zugleich die Nothwendigkeit, solche Substanzen bei dieser Untersuchung zu entfernen.

1226. Nach diesen Resultaten über die Gekrümmtheit der Vertheilung in der Luft dehnte ich die Versuche auf andere Gase aus, zuerst auf Kohlensäure und dann auf Wasserstoff. Die Erscheinungen dabei waren den schon beschriebenen ganz ähnlich. Bei diesen Versuchen fand ich, dafs wenn man die Gase in Gefäfse einschliefst, diese sehr grofs genommen werden müssen; denn sowohl bei Glas als bei Steingut ist das Leitungsvermögen so grofs, dafs die Vertheilungskraft des erregten Schellackcylinders gegen sie eben so bedeutend ist wie gegen Metall; und wenn die Gefäfse klein sind, richtet sich ein so beträchtlicher Theil der Vertheilungskraft gegen sie, dafs die zuvor erwähnte Seitenspannung oder die gegenseitige Abstofsung der Linien der Kraft (*mutual repulsion of the lines of force*) (1224), wodurch ihre Beugung veranlafst wird, so sehr in andere Richtungen gehoben wird, dafs die Tragekugel in den Lagen *k*, *l*, *m*, *n*, *o*, *p* (Fig. 12) keine Vertheilungsladung empfängt. Eine sehr gute Anstellungsweise der

Versuche ist die, dafs man breite Gasströme durch die Luft auf- oder absteigen läfst und in diesen die Versuche anstellt.

1227. Nun wurden die Versuche dahin verändert, dafs man statt der Luft oder der Gase eine di-elektrische Flüssigkeit, nämlich *Terpenthinöl* nahm. Eine Glasschale wurde mit einer dünnen Schicht Schellack überzogen (1272), und nachdem sie wohl isolirend befunden, höchst rectificirtes Terpenthinöl zu einer Höhe von einem halben Zoll in dieselbe gegossen. Dann setzte man sie auf die messingene Halbkugel (Fig. 12), und stellte die Beobachtungen mit der Tragekugel wie zuvor an (1224). Die Resultate waren dieselben, und es machte keinen merklichen Unterschied, ob die Kugel bei einigen Lagen in oder aufser der Flüssigkeit war.

1228. Zuletzt wandte ich einige starre di-elektrische Media zu demselben Zweck an, und mit demselben Erfolg. Es waren Schellack, Schwefel, geschmolzenes und ausgegossenes borsaures Blei, Flintglas, wohl überzogen mit einer Lackschicht, und Wallrath. Wie mit allen diesen Substanzen verfahren wurde, mag folgender Versuch mit Schwefel zeigen. Aus diefsem gofs man eine quadratische Platte von zwei Zoll Seite und 0,6 Zoll Dicke, in der Mitte mit einer kleinen Vertiefung zur Aufnahme der Tragekugel, diese Platte legte man auf die, wie früher, auf der erregten Schelllackstange ruhenden Metallhalbkugel (Fig. 14 Taf. II) und stellte die Versuche in n, o, p und q an. Mit grofser Sorgfalt wurde, bei diesen Versuchen der Schwefel oder die andere starre Substanz von jeder etwa vorherigen Ladung befreit, nämlich durch Behauchen und Abwischen (1203). Nachdem sie von aller elektrischen Erregung frei befunden worden, wurde sie zum Versuch angewandt, dann fortgenommen und abermals untersucht, um zu ermitteln, ob sie eine Ladung erhalten habe; allein sie hatte wirklich als ein di-elektrisches Mittel gewirkt.

Bei allen diesen Vorsichtsmafsregeln waren die Resultate dieselben; und es war sehr befriedigend die krummlinige Vertheilung durch *starre Substanzen* zu erhalten, da jede mögliche Wirkung eine Verschiebung der geladenen Theilchen, welche einige Personen vielleicht bei Flüssigkeiten oder Gasen voraussetzen könnten, hier gänzlich beseitigt war.

1229. Bei diesen Versuchen mit starren di-elektrischen Substanzen war der Grad, der von der Tragekugel in den Lagen *n*, *o*, *p* (Fig. 14) angenommenen Ladungen, entschieden gröfser, als im Fall, bei denselben Lagen der Kugel, blofs Luft zwischen ihr und der metallnen Halbkugel vorhanden war. Diese Wirkung stimmt, wie späterhin gezeigt werden wird, überein mit den verschiedenen Vermögen dieser Körper, die Vertheilung durch ihre Masse hin zu erleichtern (1269. 1273. 1277).

1230. Ich könnte viele andere, theils alte, theils neue Erfahrungen für die Vertheilung in krummen Linien anführen, allein ich halte diefs nach den vorhergehenden Resultaten für überflüssig, und will daher nur zwei erwähnen. Wird ein Conductor *A* (Fig. 13) elektrisirt, und eine nicht isolirte Metallkugel *B* oder selbst Metallplatte (nur keine mit zu dünnen Rändern) vor ihm gehalten, so giebt ein kleines nicht isolirtes Elektrometer in *c* oder *d* Anzeigen von Elektricität, die in Bezug auf die von *A*, entgegengesetzter Art also durch Vertheilung bewirkt ist, obgleich der influencirende und der influencirte Körper durch die Luft hin nicht durch gerade Linien verbunden werden können. Wenn aber nach der Fortnahme der Elektrometer eine Spitze auf der Rückseite der Kugel, in nicht isolirtem Zustande, befestigt wird, wie bei *C*, so wird diese Spitze leuchtend, und entladet den Conductor *A*. Der letztere Versuch ist von Nicholson beschrieben, welcher aber falsche Schlüsse daraus gezogen hat [1]). Er wurde hier angeführt,

1) *Encyclop. Britannica, Vol. VI p.* 504.

Digitized by Google

führt, weil, obgleich er ein Fall von Entladung ist, der Ladung eine Vertheilung vorherging, und diese Vertheilung in krummen Linien geschehen mufste.

1231. Ich sehe nicht ab, wie man die vorstehenden Resultate als Argumente gegen die herkömmliche Theorie der Vertheilung und für die von mir aufgestellte von der Hand weisen könne. Die Wirkungen sind offenbar Vertheilungswirkungen, erzeugt nicht von strömender, sondern von statischer Elektricität, und diese Vertheilung wird ausgeübt in Linien (*lines of force*), die, obgleich sie in manchen Versuchen gerade seyn mögen, hier nach den Umständen mehr oder weniger gekrümmt sind. Ich gebrauche den Ausdruck *Linie der Vertheilungskraft* hier nur als eine temporäre conventionelle Bezeichnungsweise der Richtung der Kraft bei Vertheilungen. In den Versuchen mit der Halbkugel (1224) ist es sonderbar zu sehen, wie, wenn gewisse Linien an der Unterfläche und dem Rande des Metalls geendigt haben, diejenigen, welche zuvor lateral zu ihnen waren, sich aus- und von einander breiten, indem einige sich herumbiegen und ihre Wirkung auf der oberen Fläche der Halbkugel endigen, während andere oben in ihrem Gange nach Aufsen zusammentreffen und ihre Kräfte vereinigen, um der Tragekugel in einem *gröfseren Abstande* von der Kraftquelle eine verstärkte Ladung zu geben, und so auf einander einwirken, dafs sie eine zweite Biegung in entgegengesetzter Richtung mit der ersten, veranlassen. Alles diefs scheint mir zu beweisen, dafs die ganze Wirkung eine zwischen anstofsenden, mit einander verknüpften Theilchen ist, nicht blofs in den Linien, welche sie, wie man annehmen kann, quer durch das isolirende Medium zwischen den vertheilenden und vertheilten Oberflächen bilden, sondern auch in Seiten-Richtungen. Es ist diefs, was die Wirkung gleichsam zu einer Seiten-Abstofsung oder Ausbreitung in den besprochenen Kraftlinien macht, und die Vertheilung be-

fähigt um die Ecke zu gehen (1304). Die Kraft ist nicht gleich der Schwerkraft, welche die Theilchen durch gerade Linien verknüpft, was für Theilchen auch zwischen ihnen liegen mögen, sondern hat mehr Analogie mit der einer Reihe von Magnetnadeln oder dem Zustande der Theilchen, die, wie man annimmt, das Ganze eines geraden oder krummen Magneten bilden. Wie ich auch die Sache ansehen mag, und mit welchem Argwohn auf den Einfluſs von Lieblings-Meinungen auf mich selbst, so kann ich doch nicht begreifen, wie die gewöhnliche Theorie der Vertheilung eine richtige Vorstellung von dem groſsen Naturprincipe der elektrischen Wirkung seyn könne.

1232. Bei Beschreibung der zum Gebrauch des Vertheilungs-Apparats nöthigen Vorsichtsmaſsregeln, habe ich Gelegenheit gehabt auf eine zu verweisen, die auf Vertheilung in krummen Linien beruht (1203); und nach den schon beschriebenen Versuchen wird man leicht einsehen, welch groſsen Einfluſs die Schellackstange auf die Ladung der Tragekugel ausüben kann, wenn sie ohne diese Vorsicht an den Apparat (1218) angelegt wird.

1233. Ich halte es für dienlich zunächst einige noch nicht anticipirte Vertheilungs-Effecte zu beschreiben, die mit Körpern, wie Glas, Schwefel u. s. w. erhalten wurden. Richtig verstanden, lehren sie uns gewisse Vorsichtsmaſsregeln, die bei Untersuchung der groſsen Frage über das specifische Vertheilungsvermögen nothwendig sind.

1234. In einen der schon beschriebenen Vertheilungs-Apparate (1187) wurde eine halbkugelförmige Schale von Schellack gelegt, die den Zwischenraum zwischen der inneren Kugel und der unteren Halbkugel beinahe ausfüllte. Wenn also der Apparat geladen worden, so war der Schellack das di-elektrische oder isolirende Medium, durch welches hin die Vertheilung in diesem Theile stattfand. Wenn der Apparat zuerst mit Elektricität

(1198) bis zu einer gewissen Intensität, z. B. 400° des Coulomb'schen Elektrometers (1180), geladen wurde, so sank er weit schneller von diesem Grade herab, als er von einem höheren Grade der Ladung auf 400°, oder von einer abermaligen Ladung von 400° weiter herabgesunken seyn würde; wenn auch alle übrigen Umstände gleich blieben. Wenn er ferner, nachdem er eine Zeit lang, z. B. 15 bis 20 Minuten, geladen worden, plötzlich und vollkommen entladen, und selbst der Stange alle Elektricität entzogen wurde (1203), so nahm er doch, sich selbst überlassen, allmälig wiederum eine Ladung an, die nach neun oder zehn Minuten auf 50° oder 60°, einmal sogar auf 80° stieg.

1235. Die Elektricitat, welche in diesen Fällen aus einem scheinbar latenten Zustand in einen sensiblen zurückkehrte, war immer von gleicher Art wie die durch die Ladung ertheilte. Die Rückkehr fand an beiden vertheilenden Oberflächen statt. Denn wenn der Apparat, nach seiner vollständigen Entladung, isolirt ward, nahm die äufsere Kugel negative Elektricität an, so wie die innere wieder positiv wurde.

1236. Dieser Vorgang unterschied sich zugleich von dem, welchen die geriebene Stange durch Wirkung in krummen Vertheilungslinien (1203. 1232) ausübte, durch den Umstand, dafs alle wiedergekehrte Elektricität vollkommen und augenblicklich entladen werden konnte. Er schien von dem inneren Schellack abzuhängen, und einigermafsen herzurühren von Elektricität, die, in Folge eines früheren Zustandes, in den der Lack durch die Ladung der metallischen Belege oder Kugeln versetzt worden, aus diesem entwickelt wurde.

1237. Um diesen Zustand genauer zu untersuchen, wurde der Apparat, versehen mit seiner halbkugeligen Schellackschale, etwa 45 Minuten lang bis über 600° mit positiver Elektricität an den Kugeln *h* und *B* geladen (Fig. 6 Taf. II des *vorigen* Bandes). Dann wurde

er entladen, geöffnet, die Schellackschale herausgenommen und deren Zustand untersucht. Diefs geschah, indem die Tragekugel nahe an die Schellackschale gebracht, ableitend berührt, isolirt, und nun auf ihre Ladung untersucht wurde. Da es nur eine Vertheilungsladung seyn konnte, so mufste die Elektricität der Kugel entgegengesetzter Art seyn mit der an der Oberfläche des Schellacks, welcher die Ladung erzeugt hatte. Anfangs schien das Schellack ganz frei von jeder Ladung, allein allmälig nahmen seine beiden Oberflächen entgegengesetzte Elektricität an; die concave, an der inneren oder positiven Kugel gelegene Oberfläche zeigte positive Elektricität, und die convexe, mit der negativen Belegung in Berührung gewesene, die negative. Beide elektrischen Zustände nahmen eine Zeit lang an Intensität zu.

1238. Da die rückkehrende Wirkung offenbar sogleich nach der Entladung am gröfsten war, so setzte ich den Apparat wiederum zusammen, und lud ihn wie zuvor 15 Minuten lang, die innere Kugel positiv. Ich entlud ihn dann, nahm sogleich die obere Halbkugel mit der inneren Kugel ab, und untersuchte die Schellackschale, sie in der unteren unisolirten Halbkugel lassend, auf ihrer inneren Oberfläche mit der Tragekugel wie zuvor (1237). Auf diese Weise fand ich die Oberfläche des Schellacks wirklich negativ oder im entgegengesetzten Zustand zu der vorhin in ihr gewesenen Kugel. Dieser Zustand verschwand aber rasch, und ihm folgte ein positiver, der eine Zeit lang an Intensität zunahm, in derselben Weise wie zuvor. Der erste negative Zustand der Oberfläche, entgegengesetzt der positiven ladenden Kugel, ist eine natürliche Folge des Zustandes der Dinge, da die ladende Kugel nur in wenigen Punkten mit dem Schellack in Berührung steht. Er widerstreitet nicht dem allgemeinen Resultat und dem jetzt betrachteten besonderen Zustand, vielmehr hilft er den endlichen

Digitized by Google

Uebergang der Schellackflächen in einen elektrischen Zustand, ähnlich dem der anliegenden Metallflächen, in einer sehr hervorstechenden Weise erläutern.

1239. Ich untersuchte nun *Glas* rücksichtlich seiner Fähigkeit zur Annahme dieses besonderen Zustands. Ich hatte eine dicke hemisphärische Schale von Flintglas machen lassen, die in dem Raum *o* der unteren Halbkugel (1188. 1189) pafste; sie war erhitzt und mit einer alkoholischen Lösung von Schellack gefirnifst worden, um die Leitungsfähigkeit ihrer Oberfläche zu zerstören. Darauf, erwärmt, untersucht, fand ich, dafs auch sie *denselben* Zustand annahm, doch, wie es schien, nicht in demselben Grade, indem die rückkehrende Wirkung in verschiedenen Fällen nur auf 6° bis 18° stieg.

1240. *Wallrath*, auf dieselbe Weise versucht, gab auffallende Resultate. Wenn die ursprüngliche Ladung 15 bis 20 Minuten lang auf ungefähr 500° gehalten worden, betrug die rückkehrende Ladung 95° bis 100°, und erreichte nach etwa 14 Minuten ihr Maximum. Auf eine nicht länger als 2 oder 3 Secunden fortgesetzte Ladung folgte eine rückkehrende Ladung von 50° bis 60°. Die früher (1231) gemachten Beobachtungen bestätigten sich bei dieser Substanz. Der Wallrath, obwohl eine schwache Ladung eine Zeit lang isolirend, ist ein besserer Leiter als Schellack, Glas und Schwefel, und seine Leitungsfähigkeit ist verknüpft mit einer Leichtigkeit, den hier betrachteten besonderen Effect zu äufsern.

1241. *Schwefel.* Ich war begierig, den Betrag des Effectes dieser Substanz kennen zu lernen, erstlich, weil sie ein vortrefflicher Isolator ist, und in dieser Beziehung den Zusammenhang des Effects mit dem Leitungsvermögen eines di-elektrischen Mediums (1247) darthun würde, und dann, um, für die Erforschung der Frage über das specifische Vertheilungsvermögen (1277), den Körper zu erhalten, welcher den nun betrachteten Effect im schwächsten Grade zeige.

Digitized by Google

1242. Mit einer guten halbkugelförmigen Schale von gegossenem und rissefreiem (*sound*) Schwefel erhielt ich die Rückladung zum Betrage von 17° bis 18°. Glas und Schwefel, welche durch ihre Masse hin (*bodily*) schlechte Elektricitätsleiter oder wirklich fast vollkommene Isolatoren sind, gaben demnach nur eine sehr kleine Rückladung.

1243. Denselben Versuch wiederholte ich blofs mit *Luft* in dem Vertheilungs-Apparat. Nachdem er einige Zeit hindurch stark geladen worden, konnte ich eine schwache Rückwirkung erhalten, die aber, wie sich zuletzt auswies, vom Schellack der Stange herrührte.

1244. Ich suchte Etwas diesem Zustande Aehnliches mit Einer elektrischen Kraft und ohne Vertheilung hervorzubringen; diefs schien nach der Theorie von einer oder zwei elektrischen Flüssigkeiten nicht unmöglich, und dann würde ich eine absolute Ladung (1169. 1177) oder etwas Aehnliches erhalten haben. Allein es mifslang. Ich erregte die Aufsenseite eines Schellackcylinders eine Zeit lang sehr stark, entlud ihn darauf rasch (1203), und wartete nun, ob eine Rückladung erscheinen würde; allein vergebens. Diefs ist eine zweite Thatsache zu Gunsten der Untrennbarkeit beider elektrischen Kräfte, und ein zweites Argument für die Ansicht, dafs die Vertheilung, mit den sie begleitenden Erscheinungen, auf einer Polarität der Körpertheilchen beruht.

1245. Obgleich anfangs geneigt diese Erscheinungen auf einem besonderen versteckten Zustand einer gewissen Portion der Kräfte zu beziehen, so glaube ich doch sie seitdem richtig auf bekannte Principien der elektrischen Action zurückgeführt zu haben. Die Rückladungen scheinen herzurühren von einem wirklichen Eindringen der Ladung in das di-elektrische Medium bis zu einer gewissen Tiefe an beiden Seiten desselben, vermöge dessen, was wir Leitung nennen; so dafs, um die

Digitized by Google

gewöhnliche Sprache zu reden, die die Vertheilung unterhaltenden elektrischen Kräfte nicht blofs auf den metallischen Oberflächen verweilen, sondern auf und in dem di-elektrischen Medium, bis zu einer gröfseren oder geringeren Tiefe von den metallenen Belegen ab. Sey Taf. II Fig. 15 der Durchschnitt einer Platte von irgend einem di-elektrischen Stoff, *a* und *b* die metallenen Belege; *b* sey unisolirt und *a* positiv geladen. Werden *a* und *b* entladen, isolirt und sogleich untersucht, so wird keine Elektricität auf ihnen gefunden. Allein nach kurzer Zeit, nach 10 bis 15 Minuten, erweisen sie sich bei abermaliger Untersuchung wieder geladen, in derselben Weise wie zuvor, aber nicht in demselben Grade. Gesetzt nun die positive Kraft sey, unter dem zwingenden Einflufs aller betreffenden Kräfte, in das di-elektrische Medium eingedrungen und habe auf der Linie *p* Platz genommen; eine entsprechende Portion der negativen Kraft wird dann ihre Stellung auf der Linie *n* nehmen, so dafs in der That das di-elektrische Mittel an diesen beiden Stellen positiv und negativ geladen worden ist. Dann ist klar, dafs die Vertheilung (*Induction*) dieser beiden Kräfte, jetzt da sie durch den kleinen Abstand *np* getrennt sind, gröfser gegen einander und geringer nach aufsen seyn wird, als damals, wo sie in der gröfseren Entfernung *ab* waren. Werden nun *a* und *b* entladen, so ist alle äufsere Vertheilung zerstört oder neutralisirt, und die Belege werden daher durch die Tragekugel unelektrisirt befunden; allein die Entladung hat auch fast die gesammten Kräfte, durch welche die elektrische Ladung in das di-elektrische Mittel getrieben ward, fortgenommen, und obgleich ein Theil wahrscheinlich vorwärts geht, und in dem, was wir Entladung nennen, endigt, so kehrt doch ein gröfserer Theil zu den Oberflächen von *c* zurück, folglich zu den Leitern *a* und *b*, die demnach eine Rückladung erhalten.

1246. Folgendes ist der Versuch, der mir die Rich-

tigkeit dieser Ansicht bezeugt. Zwei Platten von Wallrath, *d* und *f*, Fig. 16 Taf. II wurden zusammengelegt zur Bildung des di-elektrischen Mittels; *a* und *b* waren die metallischen Belege dieser zusammengesetzten Platte. Das System wurde geladen, dann entladen, unisolirt und geprüft; es gab der Tragekugel keine Anzeigen von Elektricität. Darauf wurden die Platten *d* und *f* von einander getrennt; augenblicklich zeigten sich *a* nebst *d* in dem positiven Zustand, und *b* nebst *f* in dem negativen; fast alle Elektricität befand sich in den Belegen *a* und *b*. Hieraus ist klar, dafs von den gesuchten Kräften die positive in der einen Hälfte der zusammengesetzten Platte, und die negative in der andern Hälfte war; denn als sie (*bodily*) mit den Platten aus ihrem gegenseitigen Vertheilungs-Einflufs entfernt wurden, erschienen sie an getrennten Orten, und nahmen daher ihre Kraft, durch Vertheilung auf die Elektricität umgebender Körper zu wirken, nothwendig wieder an. Hätte der Effect blofs auf einer eigenthümlichen Relation der angränzenden Körpertheilchen beruht, so würde jede Plattenhälfte, *d* und *f*, positive Kraft an der einen Oberfläche, und negative an der anderen gezeigt haben.

1247. Es erhellt demnach, dafs die besten starren Isolatoren, wie Schellack, Glas und Schwefel, in dem Grade leitend sind, dafs die Elektricität in ihre Masse eindringen kann, doch immer unter dem überwältigenden Einflufs des Vertheilungszustandes (1178). Anlangend die Tiefe, bis zu welcher die Kräfte in dieser Form von Ladung der Theilchen eindringen, so sollte sie, theoretisch genommen, sich durch die ganze Masse erstrekken; denn so wie die Ladung des Metalls auf das nächste Stück des di-elektrischen Mediums wirkt, so müfste das geladene Stück des di-elektrischen Mittels auf das nächst folgende wirken; allein wahrscheinlich wird sich in den besten Isolatoren die freie Ladung nur bis zu einer sehr kleinen Tiefe erstrecken; denn sonst würde sie, bei Un-

terhaltung der ursprünglichen Ladung, in dem ersten Augenblick verschwinden, weniger Zeit würde zur Annahme des besonderen Zustandes erforderlich seyn, und mehr Elektricität als Rückladung wieder erscheinen.

1248. Der Umstand, dafs *Zeit* zum Eindringen der Ladung erfordert wird, ist wichtig, sowohl hinsichtlich der allgemeinen Beziehung dieser Fälle auf Leitung, als für die Beseitigung eines Einwurfs, den man sonst mit Fug gegen gewisse, weiterhin (1269. 1277) aufgeführte Resultate über specifische Vertheilungs-Fähigkeiten erheben könnte.

1249. Dafs das Glas zwischen den Belegen der Leidner Flasche zur Annahme dieses Zustandes Zeit gebraucht, giebt Anlafs zu der bekannten Erscheinung, welche gewöhnlich durch eine Verbreitung der Elektricität über den unbelegten Theil des Glases erklärt wird, nämlich der *rückständigen Ladung*. Der Betrag der Ladung, welche eine grofse Batterie, nach vollkommener Un-Isolation beider Oberflächen, freiwillig wieder annehmen kann, ist sehr bedeutend, und bei weitem der gröfste Theil derselben rührt her von der Rückkehr der Elektricität in der beschriebenen Weise. Eine Platte von Schellack, sechs Quadratzoll grofs und einen halben Zoll dick, oder eine ähnliche Platte von Schellack, einen Zoll dick, bekleidet an beiden Seiten mit Zinnfolie wie eine Leidner Flasche, zeigt diese Erscheinung ungemein gut.

1250. Der eben beschriebene besondere Zustand der di-elektrischen Körper vermag offenbar eine Wirkung hervorzubringen, welche mit den Resultaten und Schlüssen aus dem Gebrauche zweier Vertheilungs-Apparate, wenn in einem oder beiden Schellack, Glas u. s. w. angewandt wird (1192. 1207), in Widerspruch steht. Denn nach Theilung der Ladung in solchen Fällen gemäfs der beschriebenen Methode (1198. 1207), ist klar, dafs der eine, welcher eben die halbe Ladung empfan-

gen hat, schneller in seiner Spannung fallen mufs als der andere. Denn gesetzt, Apparat I sey zuerst geladen, und Apparat II theile die Ladung mit ihm. Wenn auch beide wirklich gleich viel verlieren, so wird doch Apparat I, welcher die eine Hälfte abgegeben hat, durch einen gewissen Grad von Rückladung (1234) in seiner Spannung erhalten werden, während Apparat II desto rascher durch das Anrücken des besonderen Zustandes herabsinkt. Ich habe mich bemüht diese Störung dadurch zu vermeiden, dafs ich den ganzen Procefs des Vergleichs so schnell wie möglich vollzog und die Kraft des Apparats II sogleich nach der Theilung bestimmte, ehe aus der Annahme des besonderen Zustandes eine merkliche Verringerung der Spannung entspringen konnte. Da zwischen der ersten Ladung des Apparats I und der Theilung, und eben so zwischen der Theilung und der Entladung, als die Kraft der nicht übertragbaren Elektricität gemessen ward, ungefähr drei Minuten verstrichen, so habe ich angenommen, dafs die entgegengesetzten Tendenzen in diesen Perioden den Apparat während der letzten Periode in einem ziemlich constanten und gleichförmigen Zustand erhalten hatten.

1251. Die beschriebene eigenthümliche Wirkung findet statt sowohl am Schellack der Stange als an der in dem Apparat angewandten *di-elektrischen* Substanz. Sie ist daher eine Ursache, weshalb die Aufsenseite der Stange, unabhängig von der Wirkung von Staub und schwebenden Theilchen (1203), bei einigen Operationen mit Elektricität geladen wird.

V. Specifische Vertheilung oder specifisches Vertheilungsvermögen.

1252. Ich beginne nun, die grofse Frage über das *specifische Vertheilungsvermögen* zu untersuchen, nämlich zu untersuchen, ob die verschiedenen di-elektrischen Körper wirklich einen Einfluſs auf den Grad der durch

sie hin stattfindenden Vertheilung ausüben. Wäre es der Fall, so schien mir diefs nicht nur höchst wichtig für das weitere Verständnifs der Gesetze und Resultate der Vertheilung, sondern auch ein abermaliges und sehr kräftiges Argument für die von mir aufgestellte Theorie, dafs das Ganze auf einer Molecular-Action beruhe, nicht auf einer in merkliche Ferne.

Die Frage kann so gestellt werden: Gesetzt *A* sey eine elektrisirte Platte, aufgehängt in der Luft, *B* und *C* seyen zwei ganz ähnliche Platten, zu beiden Seiten von *A*, in gleichen Abständen, parallel mit derselben, unisolirt angebracht. *A* wirkt dann gleich stark vertheilend auf *B* und *C*. Wenn nun bei dieser Stellung der Platten irgend ein anderes di-elektrisches Mittel als Luft, z. B. Schellack, zwischen *A* und *C* gebracht wird, wird dann die Vertheilung zwischen ihnen noch dieselbe bleiben? Wird dann das Verhalten von *C* und *B* zu *A*, trotz der Verschiedenheit der zwischen sie eingeschalteten di-elektrischen Stoffe, ungeändert seyn?

1253. So weit ich mich erinnere, ist angenommen, dafs eine solche Variation der Umstände keine Aenderung bewirke, und das Verhalten von *B* und *C* zu *A* gänzlich von den Abständen derselben abhänge. Ich entsinne mich nur einer experimentellen Erläuterung dieser Frage, und das ist die von Coulomb [1]) in der er zeigt, dafs ein Draht, von Schellack umgeben, genau dieselbe Elektricitätsmenge aus einem geladenen Körper zog, als von Luft umgeben. Der Versuch war mir kein Beweis von der Richtigkeit der Annahme. Denn es sind nicht blofs die den geladenen Körper umgebenden Schichten der di-elektrischen Substanzen, welche man zu untersuchen und vergleichen hat, sondern die *Gesammtmasse* zwischen jenem Körper und den umgebenden Leitern, woran die Vertheilung endet. Ladung beruht auf

1) *Mémoires de l'Acad.* 1787, *p.* 452, 453.

Vertheilung (1171. 1178); und wenn die Vertheilung den Theilchen des umgebenden di-elektrischen Mittels angehört, so gehört sie *allen* Theilen dieses von den umgebenden Leitern eingeschlossenen Mittels an, nicht blofs den wenigen in nächster Umgebung des geladenen Körpers. Mochte nun der von mir gesuchte Unterschied existiren oder nicht, so fand ich doch bald Grund zum Zweifel an dem Schlufs, der aus Coulomb's Resultat gezogen werden könnte; und deshalb verfertigte ich den Apparat, welcher, nebst seinem Gebrauch, bereits beschrieben worden ist (1187 u. s. w.), und mir für die Untersuchung der Aufgabe wohl geeignet zu seyn scheint.

1254. Glas und viele andere Körper, welche auf dem ersten Blick als sehr geeignet für die Prüfung dieses Satzes erscheinen könnten, erwiesen sich für diesen Zweck aufserordentlich unpassend. Das Glas, wie gut erwärmt und getrocknet es auch seyn mag, ist, hauptsächlich wegen seines Alkali-Gehalts, auf seiner Oberfläche in gewissem Grade leitend, vermöge der Feuchtigkeit der Atmosphäre, und diefs macht dasselbe zu einem Probeversuch untauglich. Harz, Wachs, Steinöl, Terpenthinöl und viele andere Substanzen mufsten auch wegen eines geringen Grades von Leitvermögen verworfen werden. Endlich wurden Schellack und Schwefel gewählt, und diese zeigten sich, nach vielen Versuchen, als die am besten für diese Untersuchung tauglichen di-elektrischen Mittel. Es kann nicht schwer halten einzusehen, wie ein Körper, durch den Besitz eines schwachen Grades von Leitungsfähigkeit, Wirkungen hervorzubringen vermag, die anzudeuten scheinen könnten, er habe eine gröfsere Fähigkeit, eine Vertheilung durch sich hin zu gestatten, als ein anderer vollkommen isolirender Körper. Diese Fehlerquelle war die einzige, welche zu vermeiden ich bei den Probeversuchen sehr schwierig fand.

1255. *Vertheilung durch Schellack hin.* Als einen vorläufigen Versuch ermittelte ich zuerst, dafs überhaupt, wenn ein Theil der Oberfläche einer dicken Schellackplatte erregt oder geladen ward, kein merklicher Unterschied in dem Charakter der von diesem geladenen Theil unterhaltenen Vertheilung vorhanden war, diese Vertheilung mochte durch Luft hin in der einen Richtung, oder durch die Schellackplatte hin in der andern ausgeübt werden; sobald die zweite Oberfläche der Platte nur nicht durch Berührung mit Leitern, durch Wirkung von Staub oder auf andere Weise geladen worden war (1203). Vermöge ihrer Starrheit hielt sie die erregten Theilchen in einer permanenten Lage; aber das schien auch Alles zu seyn. Denn diese Theilchen wirkten auf der einen Seite just so frei durch den Schellack hin, als auf der anderen durch die Luft. Denselben allgemeinen Versuch machte ich, indem ich eine Scheibe Zinnfolie an einer Seite der Schellackplatte befestigte und darauf elektrisirte. Die Resultate waren dieselben. Schwerlich wird irgend eine andere Substanz als Schellack und Schwefel, noch irgend eine andere Flüssigkeit, die ich untersucht habe, diese Prüfung ertragen. Glas in seinem gewöhnlichen Zustand taugt nichts; doch war es wesentlich nothwendig, diesen ersten Grad von Vollkommenheit in den angewandten di-elektrischen Mitteln zu erlangen, bevor ein weiterer Fortschritt in der Hauptuntersuchung gemacht werden konnte.

1256. *Schellack und Luft* wurden zunächst verglichen. — Zu dem Ende wurde eine dicke, halbkugelförmige Schale von Schellack in die untere Halbkugel eines der Vertheilungs-Apparate gelegt (1187), so dafs sie den unteren Theil des Zwischenraumes *o o*, Fig. 6 Taf. II, beinahe ausfüllte. Dann geladen und getheilt, nach der schon beschriebenen Weise (1198. 1207), wurde der zweite Apparat zum Empfange der ersten Ladung vor der Theilung mit dem andern angewandt. Da

man wufste, dafs die Apparate, wenn beide Luft enthielten, gleiches Vertheilungsvermögen besafsen (1209. 1211), so mufste jeder durch die Einführung des Schellacks entspringende Unterschied eine besondere Wirkung in diesem anzeigen, und, wenn er unzweideutig auf einen specifischen Vertheilungs-Einflufs zu beziehen war, den gesuchten Punkt feststellen. Die zur Anstellung der Versuche nöthigen Vorsichtsmafsregeln habe ich bereits angeführt (1199 u. s. w), und was den Fehler betraf, der aus der Annahme des besonderen Zustandes entspringen konnte, so schützte ich mich bestmöglich gegen denselben, indem ich zuvörderst schnell operirte (1248), und späterhin, indem ich von Glas oder Schwefel, einem di-elektrischen Mittel, welches den besonderen Zustand sehr langsam und im schwächsten Grade annimmt (1239. 1241), Gebrauch machte.

1257. Die Schellack-Halbhugel wurde in Apparat I gebracht und Apparat II mit Luft erfüllt gelassen. Die Resultate eines Versuchs, in welchem die Ladung durch Luft hin mit dem Schellack-Apparat getheilt wurde, waren folgende:

Apparat I Schellack.	Apparat II Luft.	
Kugeln 255°		
0°		
. . . . .	304°	
. . . . .	297	
Ladung getheilt		
113°		
. . . . .	121°	
0		nach Entlad.
. . . . .	7	dito dito.

1258. Hier können 297° — 7° oder 290° als die theilbare Ladung des Apparats II angesehen werden (indem die 7° die constante Wirkung der Schellackstange (1203. 1232)), wovon 145° die Hälfte ist. Der Schel-

lack-Apparat gab 113° als die nach der Theilung erlangte Kraft oder Spannung. Der Luft-Apparat II gab 121° — 7° oder 114° als das, was er von der theilbaren Ladung von 290° behielt. Diese beiden Zahlen sollten gleich seyn, und sie sind es auch sehr nahe, bis weit innerhalb der Beobachtungsfehler. Allein diese Zahlen weichen sehr ab von 145° oder von der Kraft, welche die halbe Ladung gehabt haben würde, hätte der Apparat I, statt Schellack, Luft enthalten; und es erhellt, dafs während, bei der Theilung, die Vertheilung durch die Luft hin 176° an Kraft verlor, die durch Schellack hin nur 113° gewann.

1259. Nimmt man an, dieser Unterschied hänge gänzlich davon ab, dafs das Schellack die vertheilende Wirkung durch seine Masse mit gröfserer Leichtigkeit gestatte oder veranlasse als die Luft durch die ihrige, so würde diese Fähigkeit für elektrische Vertheilung sich umgekehrt verhalten wie respective der eben angeführte Gewinn und Verlust, und, die Fähigkeit des Luft-Apparats als Eins angenommen, würde die des Schellack-Apparats $\frac{176}{113}$ oder 1,55 seyn.

1260. Dieser aufserordentliche Uuterschied war in seinem Betrage so unerwartet, dafs er den gröfsten Verdacht auf die Genauigkeit des Versuchs werfen mufste, wiewohl die vollständige Entladung des Apparats I nach der Theilung zeigte, dafs die 113° leicht aufgenommen und abgegeben wurden. Einleuchtend war, dafs er, wenn er wirklich existirte, entsprechende Wirkungen in umgekehrter Ordnung erzeugen mufste, dafs, wenn eine Vertheilung durch Schellack in eine durch Luft hin verwandelt würde, die Kraft oder Spannung des Ganzen *wachsen* müfste. Der Apparat I wurde daher zuerst geladen, und seine Kraft getheilt mit Apparat II. Folgendes waren die Resultate:

Apparat I Schellack.	Apparat II Luft.
. . . . .	0°
215°	
204	
Ladung getheilt	
. . . . .	118°
118°	
. . . . .	0 nach Entlad.
0	dito dito.

1261. Hier mufs 204° das Höchste der theilbaren Ladung seyn. Die Apparate I und II gaben 118° als ihre respectiven Kräfte, beide betragen also bedeutend mehr als die Hälfte der ersten Kraft oder als 102°, wogegen sie im vorhergehenden Fall geringer waren. Der Schellack - Apparat I hat nur 86° verloren, und doch hat er an den Luft-Apparat II 118° abgegeben, so dafs also der Schellack um vieles die Luft übertrifft. Das Vertheilungsvermögen des Schellack-Apparats I zu dem des Luft-Apparats II ist wie 1,37 zu 1.

1262. Der Unterschied zwischen 1,55 und 1,37, den Ausdrücken für das Vertheilungsvermögen des Schellacks, scheint beträchtlich; allein er ist unter den stattfindenden Umständen wirklich sehr annehmbar, da beide Zahlen in *entgegensetzten* Richtungen fehlerhaft sind. So fiel in dem letzten Versuch, während der Operationen mit dem Elektrometer und der zur Erlangung jener beiden Resultate erforderlichen Anlegungen der Tragekugel, durch die vereinten Effecte der Entweichung (*Dissipation*) und Absorption, die Ladung von 215° auf 204° (1192. 1250). Fast eine gleiche Zeit verstrich zwischen der Anlegung der Tragekugel, welche das Resultat 204° gab, und der Theilung zwischen den beiden Apparaten. Da der Kraftverlust allmälig abnimmt (1192), so wird, nimmt man ihn nur zu 6° an, die ganze übertragbare Ladung zur Zeit der Theilung auf 198° zurückkommen,

statt

Digitized by Google

statt 204. Dieſs verringert den Verlust des Schellacks von 86° auf 80°, und erhöht das Vertheilungsvermögen desselben von 1,37 auf 1,47, das der Luft dabei gleich eins.

1263. Macht man dieselbe Berichtigung bei dem vorhergehenden Versuche, bei welchem die Luft *zuerst* geladen wurde, so ist das Resultat entgegengesetzter Art. Dann war keine Schellack-Halbkugel in dem Apparat, und deshalb mufste der Verlust hauptsächlich aus Entweichung (*Dissipation*) und nicht aus Absorption entspringen; er mufste also dem Unterschied der Zahlen 304° und 297° näher kommen, und, zu 6° angenommen, würde sich dann die theilbare Ladung auf 281° reduciren. In diesem Fall würde die Luft 170° verloren und nur 113° dem Schellack mitgetheilt haben, und das relative specifische Vertheilungsvermögen des Letzteren würde 1,50 seyn, was nur wenig abweicht von 1,47, dem Resultat, welches der zweite Versuch, nach derselben Berichtigung, liefert.

1264. Nun wurde der Schellack aus dem Apparat genommen und in den Apparat II gelegt, und der Theilungsversuch wieder angestellt. Ich gebe die Resultate, weil ich glaube, dafs die Wichtigkeit des Gegenstandes es rechtfertigt und sogar erfordert.

Apparat I. Luft.	Apparat II Schellack.
Kugeln 200°	
. . . . .	0°
286°	
283	
Ladung getheilt	
. . . . .	110°
109°	
. . . . .	0°,25 nach Entlad.
Spur	dito dito.

Hier behielt der Apparat I 109° nachdem er 174° verloren, als er 110° dem Apparat II mittheilte. Das

Digitized by Google

Vertheilungsvermögen des Luft-Apparats verhält sich also zu dem Lack-Apparat wie 1 : 1,58. Wird die getheilte Ladung nach einem angenommenen Verlust von 3°, als dem Betrage des früheren Verlustes in derselben Zeit, berichtigt, so ergiebt sich das Vermögen des Lack-Apparats nur zu 1,55.

1265. Nun wurde Apparat II geladen und die Ladung getheilt.

Apparat I Luft.	Apparat II Schellack.
0°	
. . . . .	256°
. . . . .	251
Ladung getheilt	
146°	
. . . . .	149°
Wenig	Nach Entlad.
. . . . .	Wenig. Nach Entlad.

Hier erlangte Apparat I eine Ladung von 146°, während Apparat II, bei Mittheilung dieses Kraftbetrages an I, nur 102° verlor. Die Vertheilungsfähigkeiten verhalten sich also wie 1 : 1,43. Berichtigt man die gesammte übertragbare Ladung wegen eines Verlustes von 4° vor der Theilung, so bekommt man 1,49 für die Fähigkeit des Schellack-Apparats.

1266. Die vier Werthe 1,47; 1,50; 1,55 und 1,49 für das Vertheilungsvermögen des Schellack-Apparats, obwohl durch verschiedene Abänderungen des Versuchs erhalten, kommen einander sehr nahe. Das Mittel hieraus kommt 1,50 sehr nahe, welche Zahl demnach für späterhin als der Ausdruck des Resultats gebraucht werden mag. Es ist ein sehr wichtiges Resultat; es ergiebt für das angewandte Stück Schellack eine entschiedene Ueberlegenheit über die Luft in Gestattung oder Veranlassung des Acts der Vertheilung; es erweist die wach-

sende Nothwendigkeit einer näheren und strengeren Untersuchung der ganzen Aufgabe.

1267. Der Schellack war von der besten Beschaffenheit, war sorgfältig ausgelesen und gesäubert worden. Allein da, wenn er leitende Theilchen enthalten hätte, seine Menge oder Dicke merklich verringert worden wäre, oder dieselben Erscheinungen entstanden wären, wie wenn man die vertheilenden Flächen der Leiter in dem Apparat einander näher gebracht hätte, als in dem blofs mit Luft gefüllten, so verfertigte ich eine andere Halbkugel aus Schellack, der zuvor in Weingeist aufgelöst, und, nach Filtration der Lösung, durch Abdampfung wieder daraus abgeschieden worden. Diefs ist keine leichte Operation, denn es hält schwer die letzten Portionen des Alkohol auszutreiben, ohne den Schellack durch die angewandte Hitze zu verletzen, und ehe jener nicht ausgetrieben ist, leitet der Schellack zu gut, als dafs er zu diesen Versuchen angewandt werden könnte. Ich verfertigte auf diese Weise zwei Halbkugeln; eine derselben war untadelhaft, und mit dieser wiederholte ich die früheren Versuche mit aller Vorsicht. Die Resultate waren genau von derselben Art. Folgendes waren die unmittelbar von den Versuchen gegebenen Werthe der Vertheilungsfähigkeit des Schellack-Apparats, es mochte Apparat I oder Apparat II angewandt seyn; 1,46; 1,50; 1,52; 1,51. Der Mittelwerth aus diesen und mehren anderen ist nahe 1,5.

1268. Zuletzt brachte ich noch, in dem Luft-Apparat, die vertheilenden Flächen, an der dem Schellack in seinem Apparat entsprechenden Stelle, näher zusammen, indem ich in die untere Halbkugel des kein Schellack enthaltenden Apparats (1213), ein metallisches Futter legte. Der Abstand der Metallfläche von der Tragekugel war dadurch von 0,62 auf 0,435 Zoll verringert, während in dem anderen Apparat der vom Schellack eingenommene

Zwischenraum 0,62 blieb wie zuvor. Trotz dieser Abänderung zeigte der Schellack-Apparat seine frühere Ueberlegenheit, und es mochte er oder der Luft-Apparat zuerst geladen seyn, so verhielt sich doch die Vertheilungsfähigkeit des ersteren zu letzteren wie 1,45 : 1.

1269. Aus allen von mir gemachten Versuchen und deren constanten Resultaten kann ich nicht anders als den Schluſs ziehen, daſs das *Schellack* ein *specifisches Vertheilungsvermögen* besitzt. Ich habe mich bemüht, die Versuche auf jede Weise zu controliren, und jede Fehlerquelle, wenn auch nicht zu entfernen, doch wenigstens abzuschätzen. Daſs das Endresultat nicht von gemeiner Leitung berührt, ergiebt sich aus der Fähigkeit des Apparats, die Ladung zu behalten; daſs es nicht entspringt aus dem Leitungsvermögen eingeschlossener Theilchen, die dadurch, als Leiter, einen polarisirten Zustand hätten annehmen können, zeigen die Wirkungen des durch Alkohol gereinigten Schellacks; und daſs es nicht herrührt von dem früher (1250) beschriebenen Ladungszustand, einer anfänglichen Absorption und nachherigen Entwicklung von Elektricität, folgt aus der *instantanen* Ladung und Entladung der in den Phänomenen begriffenen Portionen, indem die Wirkung in diesen Fällen so geschieht, wie in allen anderen der gewöhnlichen Vertheilung durch geladene Conductoren. Das letztere Argument ist besonders schlagend in dem Fall, wo der Luft-Apparat zur Theilung der Ladung mit dem Schellack-Apparat angewandt wird; denn er bekommt seine Portion Elektricität in einem *Moment*, und doch ist er weit über dem *Mittel* geladen.

1270. Angenommen für jetzt, die gesuchte allgemeine Thatsache sey erwiesen, so ist doch 1,5, obwohl es das Vermögen des die Schellack-Halbkugel enthaltenden Apparats ausdrückt, keineswegs der Ausdruck des Verhältnisses des Schellacks zur Luft. Denn das Schellack nimmt in seinem Apparat nur die Hälfte des Rau-

mes *oo* ein, durch welchen hin die Vertheilung unterhalten wird; der Rest ist mit Luft gefüllt wie in dem anderen Apparat. Wird die Wirkung der beiden oberen Hälften der Kugeln abgezogen, dann ergiebt sich das Verhältnifs der Schellack-Kräfte in der unteren Hälfte der einen Kugel zu der Luft-Kraft in der Unterhälfte der andern, wie 2 : 1. Und selbst diefs mufs noch unter der Wahrheit liegen; denn die Vertheilung des oberen Theils des Apparats, d. h. des Drahts und der Kugel *B* (Taf. II Fig. 6) gegen die äufseren Gegenstände mufs in beiden (Apparaten) dieselbe seyn, und den Unterschied, der vom Einflufs des inwendigen Schellacks abhängt und wirklich von ihm erzeugt wird, bedeutend verringern.

1271. *Glas.* — Das Glas schliefst die Möglichkeit einer Leitung auf seiner Oberfläche ein; aber es erlaubt nicht die Vorstellung von leitenden, nicht zu seiner Masse gehörenden Theilchen in seinem Innern (1267). Ueberdiefs nimmt es den Ladungszustand (1239) nicht so leicht oder nicht in dem Grade an wie das Schellack.

1272. Eine dünne, halbkugelförmige Schale von Glas wurde erwärmt, mit einem Ueberzuge von in Alkohol gelöstem Schellack bekleidet, dann mehre Stunden an einem heifsen Ort getrocknet, in den Apparat gebracht und zum Versuch verwandt. Sie gab so schwache Wirkungen, dafs sie, obwohl eine Ueberlegenheit des Glases über die Luft andeutend, doch als Beobachtungsfehler gelten konnten. Das Glas wurde daher als nicht merklich wirkend angesehen.

1273. Nun verschaffte ich mir eine dicke, halbkugelförmige Schale von Flintglas, die der von Schellack (1239) ähnlich war, doch aber den Raum *oo* nicht so gut ausfüllte. Ihre Dicke betrug im Mittel 0,4 Zoll, so dafs zur Ausfüllung des 0,62 Zoll betragenden Zwischenraums zwischen den vertheilenden Metallflächen noch eine Luftdicke von 0,22 Zoll übrig blieb. Sie wurde, nach

Bekleidung mit einer Schellack-Schicht (1272), wie die frühere erwärmt, in den ebenfalls erwärmten Apparat gebracht, und mit ihr wie in den früheren Beispielen (1257 u. s. w.) verfahren. Im Allgemeinen war das Resultat dasselbe wie beim Schellack, d. h. das Glas übertraf die Luft in dem Vermögen, eine Vertheilung durch sich hin zu gestatten. Die beiden besten Resultate, in Bezug auf den Zustand des Apparats zur Festhaltung der Ladung u. s. w., gaben, wenn der Luft-Apparat zuerst geladen wurde, 1,336, und, wenn der Glas-Apparat zuerst die Ladung empfing, 1,45 für das specifische Vertheilungsvermögen des Glases, beides ohne alle Berichtigung. Die Mittelzahl aus neun Versuchen, vier mit dem Glas-Apparat zuerst geladen, und fünf mit dem Luft-Apparat zuerst geladen, gab 1,38 für die Kraft des Glas-Apparats; 1,22 und 1,46 waren die kleinsten und gröfsten Zahlen, behaftet mit allen Beobachtungsfehlern. Bei allen Versuchen nahm der Glas-Apparat seine Vertheilungsladung augenblicklich an, und gab sie auch eben so leicht ab. Während der kurzen Zeit eines jeden Versuchs erlangte er den besonderen Zustand nur in so geringem Grade, dafs der Einflufs dieses Zustandes und der Leitung auf die Resultate nur klein gewesen seyn konnte.

1274. Zugegeben, dafs das specifische Vertheilungsvermögen erwiesen und in diesem Falle thätig gewesen, auch 1,38 der Ausdruck für den Glas Apparat sey, wird das specifische Vertheilungs-Vermögen des Flintglases über 1,76 seyn, nicht zu vergessen dabei, dafs dieser Ausdruck für ein Stück Glas von solcher Dicke gilt, dafs es den Raum, durch welchen hin die Vertheilung geschieht, zu zwei Dritteln ausfüllt (1273. 1253).

1275. *Schwefel.* — Die früher (1242) erwähnte Halbkugel von Schwefel wurde jetzt im Apparat II angewandt. Die Versuche waren gut angestellt, d. h. der Schwefel selbst war frei von Ladung, sowohl vor als

nach jedem Versuch, und keine Wirkung seitens der Stange war sichtbar (1203. 1232), so dafs dieserwegen keine Berichtigung erforderlich war. Folgendes waren die Resultate, wenn der Luft-Apparat zuerst geladen und getheilt wurde:

Apparat I Luft.	Apparat II Schwefel.	
Kugel 280°		
0°		
. . . . .	0°	
438		
434		
Ladung getheilt		
. . . . .	162°	
164°		
. . . . .	160	
162		
. . . . .	0	nach Entlad.
0		dito dito.

Hier behielt Apparat I 164°, nachdem er 270° verloren hatte, um Apparat II 162° mitzutheilen. Das Vermögen des Luft-Apparats zu dem des Schwefel-Apparats ist also wie 1 : 1,66.

1276. Nun wurde der Schwefel-Apparat zuerst geladen:

. . . . .	0°	
0°		
. . . . .	395	
. . . . .	388	
Ladung getheilt		
237°		
. . . . .	238°	
0		Nach Entlad.
. . . . .	0	dito dito.

Hier behielt Apparat II 238°, und verlor 150°, indem er Apparat I eine Ladung von 237° mittheilte. Das

Digitized by Google

Vermögen des Luft-Apparats zu dem des Schwefel-Apparats ist also wie 1 : 1,58. Diese Resultate kommen einander sehr nahe: wir können daher das Mittel 1,62 als Ausdruck für das specifische Vertheilungsvermögen des Schwefel-Apparats betrachten. In diesem Fall wird das specifische Vertheilungsvermögen des Schwefels selbst, verglichen mit dem der Luft =1 (1270) beinahe oder etwas über 2,24 seyn.

1277. Diefs Resultat mit Schwefel halte ich für eins der untadelhaftesten. Der Schwefel war, im geschmolzenen Zustand, durchsichtig und frei von Schmutztheilchen (1267), so dafs keine Störung durch leitende Theilchen das Resultat unrichtig machen konnte. Im starren Zustand ist der Schwefel ein vortrefflicher Isolator, und er nahm, wie sich zeigte, jenen Zustand (1241. 1242), welcher allein im Stande zu seyn schien, die Schlüsse zu stören, nur mit grofser Langsamkeit an. Daher bedurften die Versuche durchaus keiner Berichtigung. Trotz aller dieser, für die Ausschliefsung von Fehlern so günstigen Umstände lieferte doch der Versuch für den Schwefel ein gröfseres specifisches Vertheilungsvermögen als für irgend einen anderen Körper: und wiewohl diefs zum Theil davon herrühren mag, dafs der Schwefel eine bessere Gestalt besafs, d. h. den Raum *oo* (Taf. II Fig. 6) vollständiger ausfüllte als die Schalen von Glas und Schellack, so halte ich es doch durch diese Versuche für vollkommen erwiesen, dafs zwischen den di-elektrischen Mitteln, rücksichtlich ihres Vermögens, eine Vertheilung durch sich hin zu gestatten, eine Verschiedenheit da ist, eine Verschiedenheit, welche für jetzt durch die Benennung *specifisches Vertheilungsvermögen* ausgedrückt werden mag.

1278. Nachdem so der Punkt in den günstigsten Fällen, die ich voraussehen konnte, festgestellt war, schritt ich zur Untersuchung anderer Körper, starrer, flüssiger

und gasiger. Die Resultate will ich nun in Kürze angeben.

1279. *Wallrath.* — Eine gute Halbkugel von Wallrath wurde, noch während sie in der zinnernen Form war, die zu ihrer Gestaltung benutzt worden, auf ihr Leitungsvermögen untersucht, und dabei, selbst im noch warmen Zustande, merkbar leitend gefunden. Nach Herausnahme aus der Form, in einem der Apparate angewandt, gab sie für den Apparat, der sie enthielt, ein specifisches Vertheilungsvermögen von 1,3 bis 1,6. Allein da das Verfahren nur darin bestand, den Luft-Apparat zu laden, und dann, nach schneller Berührung, mit dem Wallrath-Apparat, zu ermitteln, wie viel in dem ersteren geblieben war (1281), so kann in die Resultate kein grofses Zutrauen gesetzt werden. Sie stehen zwar nicht im Widerspruch mit dem allgemeinen Schlufs, können aber nicht als Beweisgrund für denselben angeführt werden.

1280. Ich bemühte mich, eine Flüssigkeit zu finden, die gut isolire und für diese Versuche in hinreichender Menge zu erhalten sey. Terpenthinöl, gereinigtes Steinöl, Oel des condensirten Steinkohlengases schienen, nach den gewöhnlichen Erfahrungen, am meisten für die Isolation zu versprechen. Als sie einige Tage auf geschmolzenem kohlensauren Kali, Chlorcalcium und Aetzkalk gestanden hatten, und darauf filtrirt wurden, zeigte sich ihr Isolationsvermögen sehr geschwächt; allein nach der Destillation war ihr Zustand der beste, wiewol sie sich leitend erwiesen, wenn grofse Metallflächen mit ihnen in Berührung gesetzt wurden.

1281. *Rectificirtes Terpenthinöl.* — Ich füllte den Apparat I in seiner unteren Hälfte mit dieser Flüssigkeit, und da er eine Ladung nicht fest genug hielt, um sie erst messen und dann theilen zu können, so lud ich den Apparat II, welcher blofs Luft enthielt, theilte seine La-

dung mit Apparat I durch eine schnelle Berührung, und maafs den Rückstand in Apparat II. Wenn, theoretisch genommen, ein schneller Contact zwischen den beiden Apparaten eine Theilung zu gleicher Spannung bewirken sollte, doch ohne merklichen Verlust wegen Leitungsvermögen des Apparats I, und dennoch Apparat II eine Ladung von gröfserer Spannung als die Hälfte der ursprünglichen behielt, so mufste diefs anzeigen, dafs das Terpenthinöl ein geringeres specifisches Vertheilungsvermögen als die Luft besafs; oder, wenn er unter dem mittleren Spannungszustand geladen blieb, so mufste es andeuten, dafs die Flüssigkeit ein gröfseres Vertheilungsvermögen besafs. Bei einem Versuche dieser Art gab Apparat II, für seine Ladung vor der Theilung mit Apparat I, 390°, nach derselben 175°, was weniger ist als die Hälfte von 390°. Die Ladung von 175° abermals getheilt, gab 79°, was auch weniger als die Hälfte ist. Die Ladung von 79° noch einmal getheilt, fiel sie auf 36°, ebenfalls weniger als die Hälfte von 79°. Das sind die besten Resultate, welche ich erhalten konnte. Sie sind nicht unvereinbar mit der Annahme, dafs das Terpenthinöl ein gröfseres specifisches Vertheilungsvermögen als die Luft habe; allein sie beweisen es nicht, weil das Verschwinden von mehr als die Hälfte der Ladung blofs von dem Leitungsvermögen der Flüssigkeit herrühren konnte.

1282. *Steinöl.* — Diese Flüssigkeit gab Resultate von ähnlicher Art und Richtung als das Terpenthinöl.

1283. Jetzt kamen die für das specifische Vertheilungsvermögen interessantesten Substanzen an die Reihe, nämlich die Gase. Sie sind so eigenthümlich construirt und durch viele so auffallende physikalische und chemische Beziehungen mit einander verknüpft, dafs ich merkwürdige Resultate von ihnen erwartete. Zuerst wurde Luft in verschiedenen Zuständen zu den Versuchen angewandt.

1284. *Luft, lockere und dichte.* — Einige Theilungsversuche (1208) schienen zu zeigen, dafs dichte und lockere Luft in der beschriebenen Eigenschaft sich gleich verhalten. Ein einfaches und besseres Verfahren bestand darin, einen der Apparate mit einer Luftpumpe zu verbinden, ihn zu laden und dann, wenn mehr oder weniger verdünnte Luft darin war, die Spannung der Ladung zu untersuchen. Auf solche Weise ergab sich, dafs, angefangen mit einer gewissen Ladung, diese Ladung ihre Spannung oder Kraft beim Verdünnen der Luft nicht änderte, so lange die Verdünnung nicht den Grad erreicht hatte, dafs eine *Entladung* durch den Raum *oo* (Fig. 6 Taf. II) stattfand. Diese Entladung war der Verdünnung proportional. Allein, nachdem sie stattgefunden und die Spannung bis auf einen gewissen Grad vermindert worden, wurde dieser Grad durch Wiederherstellung des Drucks und der Dichte der Luft auf die frühere Gröfse durchaus nicht verändert. So war

beim Druck von	30″	Quecksilber	die	Ladung	88°
Abermals	30	-	-	-	88
Abermals	30	-	-	-	87
Verringert auf	14	-	-	-	87
Erhöht auf	30	-	-	-	86
Vermindert auf	3,4	-	-	-	81
Erhöht auf	30	-	-	-	81.

1285. Die Ladungen bei diesen Versuchen waren schwach, erstens damit sie bei geringem Druck nicht überspringen möchten, und zweitens damit der Verlust durch Entweichen (*dissipation*) klein wäre. Ich machte sie nun noch schwächer, damit ich weiter verdünnen könnte, und zu dem Ende wandte ich zu den folgenden Versuchen nur ein Mefs-Intervall von 15° in dem Elektrometer an (1185). Nachdem der Luftdruck in dem Apparat auf 1,9 Zoll Quecksilber vermindert worden, zeigte sich die Ladung =29°; als darauf die Luft bis

zu einem Druck von 30 Zoll hineingelassen wurde, war die Ladung ebenfalls 29°.

1286. Bei Wiederholung dieser Versuche mit reinem Sauerstoffgas ergaben sich dieselben Resultate.

1287. Diese *Unveränderlichkeit* der elektrischen Spannung bei Veränderungen in der Dichte und dem Druck der Luft stimmt vollkommen mit den von Hrn. Harris erhaltenen, und in seiner schönen und wichtigen Abhandlung beschriebenen Resultaten [1]), nämlich, dafs die Vertheilung in dichterer und lockerer Luft gleich ist, eben so wie die Divergenz des Elektrometers, sobald nur keine Elektricität aus demselben entweicht. Diefs Resultat ist ganz unabhängig von der Erscheinung, dafs Leiter in dichter Luft eine stärkere Ladung annehmen als in lockerer, eine Erscheinung, auf welche ich späterhin zurückkommen werde.

1288. Ich verglich darauf *heifse* und *kalte* Luft mit einander, indem ich den einen Vertheilungsapparat so stark erwärmte als es ohne Schaden für ihn geschehen konnte, und dann die Ladung mit dem anderen, kalte Luft enthaltenden Apparat theilte. Die Temperaturen waren ungefähr 50° und 100°. Dennoch schien das Vertheilungsvermögen ungeändert. Auch wenn ich den Apparat dahin abänderte, dafs ich einen Apparat kalt lud und dann durch eine Weingeistlampe erwärmte, konnte ich keine Veränderung in dem Vertheilungsvermögen bemerken.

1289. Auch beim Vergleiche von *feuchter* und *trockner* Luft konnte ich keinen Unterschied in den Resultaten finden.

1290. *Gase.* — Zur Vergleichung *verschiedener Gase* mit einander wurde nun eine sehr lange Reihe von Versuchen unternommen. Alle ergaben sich als gut isolirend, mit Ausnahme derer, die auf das Schellack der Stange wirkten, wie Chlor, Chlorwasserstoff und Am-

1) *Phil. Trans.* 1834, *p.* 220, 224, 237, 244.

moniak. Sie alle wurden, vor der Einführung in den Apparat, durch die geeigneten Mittel wohl getrocknet. Es würde hinreichend gewesen seyn, sie alle mit Luft zu vergleichen; allein wegen des auffallenden Resultats, welches sich dabei ergab, nämlich dafs alle ein *gleiches Vertheilungsvermögen* besitzen (was man vielleicht erwarten konnte, nachdem gefunden worden, dafs Veränderungen in der Dichte oder dem Druck ohne Einfluſs sind), wurde ich veranlafst, sie paarweise mit einander auf verschiedene Weise zu vergleichen, damit keine Verschiedenheit mir entgehe, und die Gleichheit des Resultats bei der Verschiedenheit in den Eigenschaften, der Beschaffenheit und Zusammensetzung der Gase desto mehr hervortrete.

Die Versuche wurden mit folgenden Gaspaaren angestellt:

1. Sauerstoff und Stickstoff
2. dito und Luft
3. dito und Wasserstoff
4. dito und Kohlensäure
5. dito und ölbildendes Gas
6. dito und Salpetergas
7. dito und schweflige Säure
8. dito und Ammoniak
9. Wasserstoff und Luft
10. dito und Kohlensäure
11. dito und ölbildendes Gas
12. dito und schwefl. Säure
13. dito und Fluorkieselgas
14. Wasserstoff und Ammoniak
15. dito und Arsenwasserstoff
16. dito und Schwefelwasserstoff
17. Stickstoff und ölbildend. Gas
18. dito und Salpetergas
19. dito und Stickstoffoxydul
20. dito und Ammoniak
21. Kohlenoxyd und Kohlensäure
22. dito und ölbildendes Gas
23. Stickstoffoxydul u. Salpetergas
24. Ammoniak u. schwefl. Säure
25. Chlorwasserstoff und Luft.

1292. Ungeachtet der schneidensten Contraste aller Art, welche diese Gase in ihrer Natur, als einfach oder zusammengesetzt, als Anionen oder Kathionen (665), in den Eigenschaften, der Dichte, dem Druck (1284. 1286) oder der Temperatur (1238) darboten, zeigten sie nicht den geringsten Unterschied in dem Vermögen, eine elektrische Vertheilung durch sich hin zu gestatten oder begünstigen. Dieſs erscheint um so wichtiger, wenn man

es als erwiesen ansieht, dafs in allen Gasen die Vertheilung durch eine Wirkung angränzender Theilchen geschieht. Die auffallenden Eigenschaften der Gase sind dadurch um eine neue vermehrt. Eine andere wichtige elektrische Eigenschaft der Gase, welche im nächsten Aufsatz untersucht werden soll, ist die: dafs in ihnen allen, bei *gleichem Druck* die Leiter *denselben oder verschiedene Grade von Ladung* behalten. Diese beiden Resultate scheinen für die elektro-chemische Erregung und Zersetzung wichtig zu seyn; denn da *alle* diese Erscheinungen, so verschieden sie auch zu seyn scheinen, von den elektrischen Kräften der Körpertheilchen abhängen müssen, so wird der wahre Abstand, in welchem sie von einander zu stehen scheinen, gehörig betrachtet, viel beitragen, das Princip, welches sie im gemeinschaftlichen Verband hält, zu erläutern, und sie, wie es geschehen mufs, Einem gemeinschaftlichen Gesetz zu unterwerfen.

1293. Es wäre möglich, dafs die Gase in ihrem specifischen Vertheilungsvermögen von einander abwichen, allein um Gröfsen zu klein, um sie noch in den angewandten Apparaten erkennen zu können. Es ist jedoch zu erinnern, dafs die Gase bei den Versuchen sämmtlich den Raum *oo* (Fig. 6 Taf. II) zwischen der inneren und äufseren Kugel, bis auf den von der Stange eingenommenen Theil, ganz ausfüllten, und dafs daher die Resultate noch einmal so genau sind als die von den starren di-elektrischen Körpern.

1294. Bei allen angeführten Versuchen war die Isolation gut, ausgenommen bei No. 8, 14, 20 und 24, bei welchen Ammoniakgas mit den übrigen Gasen verglichen wurde. Wenn Schellack in Ammoniakgas gebracht wird, so wird es auf der Oberfläche allmälig leitend, und auf diese Weise wurde der Schellack-Theil der inwendigen Stange so verändert, dafs der Schellack-Apparat keine Ladung fest genug hielt, um eine Theilung zu erlauben. Bei diesen Versuchen lud ich daher

den anderen Apparat, maafs die Ladung, und theilte sie mit dem Schellack-Apparat durch einen schnellen Contact. Der Rückstand nach der Theilung wurde wieder gemessen (1281); er war so nahe die Hälfte der ursprünglichen Ladung, dafs man mit Recht beim Ammoniakgas ein gleiches Vertheilungsvermögen wie bei den übrigen Gasen annehmen konnte.

1295. Sonach scheint die *Vertheilung* wesentlich eine Wirkung angränzender Theilchen zu seyn, durch deren Vermittlung die an einer Stelle entsprungene oder erschienene elektrische Kraft fortgepflanzt oder unterhalten wird bis zu einer gewissen Entfernung, wo sie als eine Kraft derselben Art von genau gleichem Betrage, aber entgegengesetzter Richtung und entgegengesetzten Tendenzen erscheint (1164). Die Vertheilung erfordert keine merkliche Dicke bei den Leitern, welche zur Begränzung ihrer Erstreckung angewandt werden. Ein unisolirtes Goldblatt kann an der einen Oberfläche sehr stark positiv gemacht werden, und an der andern eben so stark negativ [1]), ohne dafs, bei fortgesetzter Vertheilung, die beiden Zustände im geringsten gestört werden. Auch wird sie nicht durch die Natur der begränzenden Leiter abgeändert, sobald nur diesen, falls sie langsam leiten, Zeit gelassen wird, den Endzustand anzunehmen (1170).

1296. Was aber die *di-elektrischen* oder isolirenden Mittel betrifft, so verhalten sich die Sachen ganz anders (1167). Ihre Dicke hat einen unmittelbaren und wichtigen Einfluſs auf den Grad der Vertheilung. Und was ihre Beschaffenheit betrifft, so finden sich, obwohl

1) Der Satz ist wohl so zu verstehen, dafs ein Goldblatt an der einen Seite eines isolirenden Mittels eben so stark positiv seyn kann, als ein zweites Goldblatt negativ an der andern Seite oder Oberfläche jenes Isolators. *P.*

alle Gase und Dämpfe in jeglichem Zustand gleich wirken, unter den starren Körpern, und zwischen diesen und den Gasen Unterschiede, und in einigen Fällen sehr grofse, welche das Daseyn eines *specifischen Vertheilungsvermögens* beweisen.

1297. Die directe Vertheilungskraft, welche, so läfst sich annehmen, in Linien zwischen zwei geladenen und leitenden Begränzungsflächen ausgeübt wird, ist begleitet von einer lateralen oder transversalen Kraft, die einer Dilatation oder Repulsion der repräsentativen Linien (1224) aequivalent ist; oder die Anziehungskraft, welche unter den Theilchen des Isolators (*dielectries*) in Richtung der Vertheilung vorhanden ist, wird begleitet von einer Repulsions- oder Divergenzkraft in der Querrichtung (1304).

1298. Die Vertheilung besteht, wie es scheint, aus einem gewissen Polarisationszustand der Theilchen, in welchen sie durch den die Wirkung unterhaltenden elektrisirten Körper versetzt werden, und wobei die Theilchen positive und negative Punkte oder Stellen annehmen (*the particles assuming positive and negative points or parts*), die in Bezug auf einander und die vertheilenden Oberflächen oder Theilchen symmetrisch angeordnet sind [1]). Dieser Zustand mufs ein gezwungener seyn; denn er wird nur durch eine Kraft hervorgerufen und unterhalten, und sinkt in den Normal- oder Ruhezustand zurück, sobald die Kraft entfernt wird. Er kann in Isolatoren nur durch dieselbe Portion Elektricität *unterhalten* (*continued*) werden, weil sie nur diesen Zustand der Theilchen behalten (*retain*) können (1304).

1299.

1) Die von mir aufgestellte Theorie der Vertheilung behauptet nicht zu entscheiden, ob die Elektricität eine oder mehre Flüssigkeiten sey, oder blofs eine Kraft oder ein Zustand von bekannter Substanz. Das ist eine Aufgabe, welche ich vielleicht in der nächsten oder folgenden Reihe dieser Untersuchung betrachten werde.

1299. Das Princip der Vertheilung ist von höchster Allgemeinheit bei der Elektricitäts-Wirkung. Es constituirt die Ladung in jedem gewöhnlichen Fall, und wahrscheinlich in jedem Fall. Es scheint die Ursache aller Elektricitäts-Erregung zu seyn, und jedem Strom voranzugehen. Der Grad, bis zu welchem die Theilchen afficirt sind in diesem ihrem gezwungenen Zustand, ehe eine Entladung der einen oder anderen Art eintritt, scheint das, was wir *Intensität* nennen, auszumachen.

1300. Wenn eine Leidner Flasche *geladen* wird, so werden die Glastheilchen durch die Elektricität des ladenden Apparats in diesen Polarisations- und Zwangs-Zustand versetzt. *Entladung* ist die Rückkehr der Theilchen aus ihrem Spannungszustand, allemal wenn den beiden elektrischen Kräften erlaubt ist, sich in einer anderen Richtung zu ordnen.

1301. Jede Ladung eines Leiters ist eine oberflächliche, weil sie wesentlich vertheilender Art ist; *it is there only that the medium capable of sustaining the inductive state begins.* Ist der Leiter hohl, und enthält er Luft oder ein anderes di-elektrisches Mittel, so kann keine *Ladung* auf der inneren Oberfläche erscheinen, weil das di-elektrische Mittel dort den Polarisationszustand nicht durch und durch annehmen kann, wegen der Gegenwirkungen (*opposing actions*) in verschiedenen Richtungen.

1302. Der bekannte Einfluſs der *Gestalt* stimmt vollkommen überein mit der aufgestellten Copuscular-Ansicht von der Vertheilung. Ein elektrisirter Cylinder wird, durch den Einfluſs umgebender Leiter (welche die Bedingung zur Ladung vervollständigen) stärker an den Enden als in der Mitte ergriffen, weil die Enden einer gröſseren Summe von Vertheilungskräften ausgesetzt sind, als die Mitte. Und eine Spitze erlangt eine höhere Spannung (*condition*) als eine Kugel, weil, durch Relation zu den umgebenden Leitern, mehr Vertheilungskraft auf

Digitized by Google

seiner Oberfläche endigt (*terminates*), als auf einer gleichgrofsen Fläche der mit ihr verglichenen Kugel. Hier überdiefs kann man besonders den Einflufs der Lateral- oder Transversal-Kraft (1297) wahrnehmen, welche, als eine Kraft von repulsiver Art (*a power of the nature of or equivalent to repulsion*), eine solche Anordnung der Linien der Vertheilungskraft im Laufe derselben durch die di-elektrische Substanz veranlafst, dafs sie sich auf der Spitze, dem Ende des Cylinders oder irgend einem vorragenden Theil, anhäufen.

1303. Der Einflufs der *Entfernung* stimmt auch mit derselben Ansicht. Es ist vielleicht keine Entfernung so grofs, dafs nicht eine Vertheilung durch sie hin geschehen könnte [1]); allein bei derselben Zwangskraft (*constraining force*) findet sie um so leichter statt, als die Erstreckung des di-elektrischen Mittels, durch welches hin sie ausgeübt wird, geringer ist. Und da die Theorie annimmt, dafs die Theilchen des di-elektrischen Mittels, obwohl sie in einem normalen Zustand zu bleiben streben, während der Vertheilung in einen Zwangszustand (*forced condition*) versetzt werden, so scheint zu folgen, dafs, je weniger von diesen intermediären, sich der Annahme des neuen Zustandes widersetzenden Theilchen da sind, desto gröfser die Veränderung seyn werde, welche sie erleiden, d. h. desto höher die Spannung (*condition*), welche sie annehmen, desto beträchtlicher die vertheilende Wirkung, welche durch sie hin ausgeübt wird.

1304. Die Benennungen *Linien der Vertheilungs-*

1) Ich habe sie experimentell verfolgt von einer Kugel, die sich in der Mitte des früher (1173) beschriebenen grofsen Würfels befand, bis zu den Seiten dieses Würfels in sechs Fufs Entfernung, und von derselben Kugel, als sie in der Mitte unseres grofsen Hörsaals aufgestellt war, bis zu den Wänden dieses Saals in 26 Fufs Entfernung; die Ladung der Kugel geschah nur mittelst Vertheilung durch diese Entfernungen.

kraft und *krumme Kraftlinien* (1231. 1297. 1298. 1302) habe ich nur im allgemeinen Sinn gebraucht, gerade wie wir von *Linien der magnetischen Kraft* sprechen. Die Linien sind imaginär, und die Kraft in irgend einem Theile derselben ist demnach die Resultante von Componenten, indem jedes Molecül verknüpft ist mit jedem andern Molecül in *allen* Richtungen durch die Spannung und Reaction derjenigen, welche angränzen. Die Transversalkraft ist blofs diese Relation, betrachtet in einer schiefen Richtung gegen die Linien der Vertheilungskraft, und für jetzt meine ich nichts mehr als diefs mit der Benennung. Was den Ausdruck *Polarität* betrifft, so meine ich damit für jetzt auch nur eine Disposition von Kraft (*force*) durch welche dasselbe Molecül entgegengesetzte Kräfte (*powers*) an verschiedenen Stellen erlangt. Die besondere Weise, in welchen diese Disposition geschieht, wird später in Betracht kommen, und wahrscheinlich variirt sie in verschiedenen Körpern, und bewirkt so eine Mannichfaltigkeit von elektrischer Relation. Vor Allem wünsche ich nicht, dafs den von mir gebrauchten Ausdrücken eine speciellere Meinung beigelegt werde, als ich beabsichtige. Fernere Untersuchungen, glaube ich, werden uns allmälig in den Stand setzen, den Sinn derselben mehr und mehr zu beschränken, und so die Erklärung der elektrischen Erscheinungen von Tag zu Tag bestimmter zu machen.

1305. Um meine Ansichten auf die Probe zu stellen, habe ich sie, während meiner ganzen Experimental-Untersuchung verglichen mit den Schlüssen, welche Poisson aus seinen schönen mathematischen Untersuchungen gezogen hat [1]). Ich bin ganz aufser Stande ein Urtheil über diese bewundernswürdigen Aufsätze zu fällen; allein so weit ich sie verstehen kann, sind die von mir aufgestellte Theorie und die von mir erhaltenen Resultate nicht im Widerspruch mit denjenigen dieser Schlüsse,

1) *Mémoires de l'Institut*, 1811, *T. XII p.* 1 *et p.* 163.

welche die endliche Disposition und den endlichen Zustand der Kräfte in der kleinen von ihm betrachteten Zahl von Fällen vorstellen. Seine Theorie setzt eine ganz andere Wirkungsweise als die von mir aufgestellte voraus, und wahrscheinlich würde sie ihre mathematische Begründung finden, wenn man sich bemühen wollte, sie auf Vertheilungen in Curven anzuwenden. Meiner Ansicht nach ist sie unzureichend in der Erklärungsweise von dem Zurückhalten der Elektricität auf der Oberfläche der Leiter durch den Druck der Luft, eine Erscheinung, welche, wie ich zu zeigen hoffe, einfach und mit der gegenwärtigen Ansicht verträglich ist. Sie berührt auch weder die Volta'sche Elektricität, noch bringt sie diese und die sogenannte gemeine Elektricität unter ein gemeinsames Princip.

Ich habe auch mit einiger Aengstlichkeit die Resultate durchgesehen, welche der unermüdliche Hr. Harris bei seiner Untersuchung der Vertheilungsgesetze erhalten hat [1]), da ich wufste, dafs sie experimentell waren, und die volle Ueberzeugung von ihrer Richtigkeit hatte. Allein ich bin so glücklich für jetzt keine Collision zwischen ihnen und den von mir aufgestellten Ansichten wahrzunehmen.

1306. Endlich erlaube ich mir zu sagen, dafs ich meine eigenthümliche Ansicht mit Zweifel und Besorgnifs, ob sie die Probe einer allgemeinen Untersuchung ertragen würde, aufgestellt habe; denn sobald sie nicht richtig wäre, würde sie die Fortschritte der Elektricitätslehre nur aufhalten. Ich habe sie lange mit mir herumgetragen, aber ich stand an sie zu veröffentlichen, bis die wachsende Ueberzeugung von ihrer Uebereinstimmung mit allen bekannten Thatsachen, und die Weise, wie sie Effecte von anscheinend sehr verschiedener Art mit einander verknüpft, mich antrieb, diese Abhandlung zu schreiben. Bis jetzt sehe ich keine Unverträglichkeit zwi-

1) *Phil. Transact.* 1834, *p.* 213.

schen ihr und der Natur, glaube vielmehr, dafs sie neues Licht auf die Operationen der letzteren werfen werde.

Nachtrag.

1307. Kürzlich habe ich die Frage über das *specifische Vertheilungsvermögen*, in der allgemeinen Form, wie sie in §. 1252 hingestellt wurde, dem Versuch unterworfen, und ein Resultat erhalten, das man mir erlauben wird, in diesem Nachtrage mitzutheilen. Drei runde Messingscheiben von etwa fünf Zoll im Durchmesser wurden neben einander auf isolirenden Ständern angebracht. Die mittlere *A* hatte einen festen Stand, die beiden äufseren (d. h. deren Ständer. *P.*) aber waren in Fugen verschiebbar, so dafs man alle drei fast mit ihren Seiten in Berührung bringen oder bis zu jedem erforderlichen Abstand trennen konnte. Zwei Goldblätter wurden in einer Glasflasche an isolirten Drähten aufgehangen. *B*, die eine der äufseren Platten, war mit dem einen Goldblatt, die andere *C* mit dem zweiten Blatt verbunden. Die äufseren Platten *B* und *C* waren fünf Viertelzoll von der mittleren Platte *A* entfernt, und die Goldblättchen in zwei Zoll Abstand aufgestellt. Nun gab ich *A* eine schwache Ladung, und *zu gleicher Zeit* berührte ich *B* und *C* mit ihren Goldblättchen ableitend, sie dann isolirt lassend. Solchergestalt war *A* auf dem Wege der Vertheilung (*inductrically*) positiv, und *B* und *C* in Folge der Vertheilung (*inducteously*) negativ geladen; und da dieselbe di-elektrische Luft in den beiden Zwischenräumen befindlich war, so hingen die Goldblättchen natürlich einander parallel, in einem relativ unelektrisirtem Zustand.

1308. Nun wurde eine Schellackplatte von drei Viertelzoll Dicke und vier Quadratzoll Gröfse, an einem sauberen Faden weifser Seide hängend, nachdem sie sorgfältig von jeder Ladung befreit worden (1203), so

dafs sie, wenn *A* ungeladen war, auf die Goldblättchen keine Wirkung ausübte, zwischen die Platten *A* und *B* gebracht. Sogleich wurde das elektrische Verhalten der drei Platten gestört, und eine Anziehung zwischen den Goldblättchen hervorgerufen. Bei Fortnahme des Schellacks verschwand diese Anziehung. Bei seiner Einschaltung zwischen *A* und *C* war sie wieder da; bei abermaliger Fortnahme desselben verschwand sie wiederum. Der Schellack, mit einem empfindlichen Coulomb'schen Elektrometer untersucht, zeigte sich auch jetzt noch ohne Ladung.

1309. Da *A* positiv war, so waren *B* und *C* natürlich negativ; allein da das specifische Vertheilungsvermögen des Schellacks ungefähr das doppelte des der Luft ist (1270), so wurde erwartet, dafs, bei Einstellung des Lacks zwischen *A* und *B*, *A* stärker gegen *B* als gegen *C* vertheilend wirken werde, dafs demnach *B* negativer als zuvor gegen *A* seyn werde, und folglich, wegen seiner Isolation, positiv nach aufsen, wie an seiner Rückseite oder an den Goldblättchen, während *C* weniger negativ gegen *A* und deshalb nach aufsen oder an den Goldblättchen positiv seyn werde. Diefs war auch wirklich der Fall. Denn an welcher Seite von *A* das Schellack auch eingeschoben seyn mochte, so war doch an dieser Seite die äufsere Platte positiv, und die äufsere Platte an der andern Seite negativ, gegen die andere und gegen unisolirte äufsere Körper.

1310. Bei Anwendung einer Platte von Schwefel, statt der Schellackplatte, wurden dieselben Resultate erhalten, übereinstimmend mit den Schlüssen, die sich aus dem hohen specifischen Vertheilungsvermögen dieses Körpers (1276) ergaben.

1311. Diese Wirkungen des specifischen Vertheilungsvermögens können auf verschiedene Weise erhöht werden, und diese Fähigkeit macht den Apparat sehr werthvoll. So schob ich den Schellack zwischen *A* und

B, verband dann *B* und *C* für einen Augenblick, berührte sie ableitend, und isolirte sie darauf. Die Goldblättchen hingen demnach einander parallel. Bei Fortnahme des Schellacks zogen die Goldblättchen einander an. Bei Einschaltung des Schellacks zwischen *A* und *C* *wuchs* diese Anziehung (wie aus der Theorie vorhergesehen worden), und die Blätter kamen zusammen, obwohl sie nicht weniger als vier Zoll lang waren und drei Zoll auseinander hingen.

1312. Durch blofses näher Aneinanderrücken der Goldblättchen vermochte ich den Unterschied des specifischen Vertheilungsvermögens schon bei Anwendung einer dünnen Schellackplatte, wenn der Rest des di-elektrischen Raumes mit Luft erfüllt blieb, nachzuweisen. Durch weiteres Anrücken von *B* und *C* gegen *A* wurde ein neuer Grad von Empfindlichkeit erlangt. Durch Vergröfserung der Platten, so wie durch Verkürzung der mit den Goldblättchen verknüpften Drähte u. s. w., entstand wieder eine höhere Wirkung, so dafs die Goldblättchen auf diese Weise eben so empfindliche Anzeiger von *specifischer Vertheilungswirkung* wurden, als sie es in Bennet's und Singer's Elektrometern von der gewöhnlichen elektrischen Ladung sind.

1313. Klar ist, dafs, wenn man die drei Platten, mit gehöriger Vorsicht in Bezug auf Isolation u. s. w., als Seiten von Zellen gebraucht, dieser Apparat mit gröfserem Erfolg als der frühere (1187. 1230) zur Untersuchung von Gasen gebraucht werden kann, und vielleicht Unterschiede angiebt, die mir entgangen sind (1292. 1293).

1314. Es ist auch einleuchtend, dafs zwei Metallplatten ganz hinreichend zur Bildung des Instruments sind. Nach Auswechslung des di-elektrischen Mittels, wird der Zustand der einfachen Vertheilungs-Platte (*inducteous plate*) untersucht, entweder indem man ihren Goldblättchen einen in bekannter Weise elektrisirten Körper nä-

hert, oder, was mir besser scheint, indem man die Tragekugel statt des Goldblatts anwendet, und diese durch Coulomb's Elektrometer untersucht (1180). Die beiden Vertheilungsflächen (*the inductive and inducteous surfaces*) können auch kürzer seyn, die eine könnte selbst die Tragekugel der Coulomb'schen Elektrometer seyn (1181. 1229).

1315. Zur Erhöhung der Wirkung kann mit grofsem Vortheil ein kleiner Condensator angewandt werden. Wenn z. B. beim Gebrauche zweier Seitenplatten (*inducteous plates*) ein kleiner Condensator statt der Goldblättchen genommen wird, so zweifle ich nicht, dafs die drei Hauptplatten (*principal plates*) auf einen und selbst einen halben Zoll im Durchmesser verkleinert werden können. Selbst die Goldblättchen wirken eine Zeit lang als Condensatorplatten auf einander. Beim Gebrauche von nur zwei Platten könnte durch eine zweckmäfsige Anbringung des Condensators dieselbe Verkleinerung bewirkt werden. Diese Erwartung wird durch einen schon beobachteten und beschriebenen Effect (1229) vollkommen gerechtfertigt.

1316. In diesem Fall ist die Anwendbarkeit des Instruments zu sehr ausgedehnten Untersuchungen einleuchtend. Es können verhältnifsmäfsig kleine Massen di-elektrischer Stoffe, z. B. Diamanten und Krystalle, angewandt werden. Die Vermuthung, dafs das specifische Vertheilungsvermögen der Krystalle nach den Richtungen veschieden ist, je nachdem die Linien der Vertheilungskraft (1304) mit den Krystallaxen parallel sind oder anders gegen dieselben liegen, kann auf die Probe gestellt werden. Ich habe mir vorgesetzt, diese und andere Gedanken über das specifische Vertheilungsvermögen und die Polarität der Theilchen di-elektrischer Mittel, sobald als es meine Mufse erlaubt, auf die Probe zu stellen.

1317. In der Hoffnung, dafs diefs Instrument von

beträchtlichem Nutzen seyn werde (*that this apparatus will form an instrument of considerable use*), schlage ich, auf Anrathen eines Freundes, für dasselbe den Namen »*Differential-Inductometer*« vor.

III. *Ueber die Wirkung elektrischer Entladungen auf die sie vermittelnden Metalle und Flüssigkeiten; von F. C. Henrici,*

auf Harste bei Göttingen.

Zahlreiche Versuche über die Wirkung elektrischer Entladungen auf die sie vermittelnden Metalle und Flüssigkeiten, mit denen ich seit einiger Zeit beschäftigt gewesen bin, haben mir die Ergebnisse geliefert, deren Mittheilung der Zweck dieses Aufsatzes ist. Um bei diesen Versuchen einigermafsen vergleichbare Resultate zu erhalten, war es nothwendig, den vorgenommenen Entladungen nur eine momentane Dauer zu gestatten, und diesem gemäfs ist der angewandte Apparat eingerichtet.

Derselbe besteht wesentlich aus einer elektrischen Flasche *A*, Taf. IV Fig. 8, von zwei Quadratfufs äufserer Belegung, von deren beiden Belegungen gut isolirte Kupferdrahtleitungen nach einem benachbarten Tische führen. Das Ende *a* des mit der äufseren, negativ geladenen, Belegung verbundenen Drahtes reicht in ein auf dem Tische stehendes Schälchen mit Quecksilber hinab, wogegen das rechtwinklich umgebogene Ende *b* des mit der inneren, positiv geladenen, Belegung verbundenen Drahtes in 10 Millimeter Höhe über dem Tische von einer gläsernen Stütze *n* getragen wird.

Eine, mit einem am unteren Ende eingeschmelzten Platindraht versehene, 12 Millimeter weite Glasröhre (Taf. IV Fig. 9) im Durchschnitt, ist dazu bestimmt, die

zu untersuchende Flüssigkeit aufzunehmen, und trägt, zur Vervollständigung der Leitung, an ihrem oberen offenen Ende einen lose aufzusetzenden Pfropfen von gefirnifstem Holz, welcher oben, zur Aufnahme von Quecksilber, ausgehöhlt, und durch dessen Mitte ein zweiter Platindraht hindurchgeführt worden ist [1]).

Dieses Glasgefäfs wird in die mit Quecksilber versehene Vertiefung *o* (Fig. 8 und 9) eines wiederholt stark gefirnifsten Brettes *B* eingesetzt, auf welchem einerseits der Draht *c*, der, aufwärts gebogen, den oberen Platindraht der Glasröhre mit dem Quecksilberbehälter *d* verbindet, und andererseits der Draht *e* befestigt ist, welcher den unteren Platindraht der Glasröhre mit dem von der inneren Belegung der Flasche herkommenden Draht *b* im Augenblick der Entladung verbindet. Das Ende *k* dieses Drahtes *e* wird vor dem Laden der Flasche über dem Drahtende *b* hinreichend erhoben, und in dieser Lage durch einen am Rande des Tisches angebrachten beweglichen Arm festgehalten. Auch der Verbindungsdraht *h* mufs vor dem Laden der Flasche aus dem Quecksilberschälchen, in welches *a* hinabreicht, herausgehoben werden, weil die beim Laden auf der äufseren Belegung der Flasche frei werdende Elektricität sonst den Multiplicatordraht durchströmen würde.

Nach geschehener Ladung wird sodann zuerst der Draht *h* in die gehörige Verbindung gebracht, und darauf der den Draht *e* tragende Arm zurückgezogen, so dafs dessen Ende *k* in seinem Niederfallen in dem Augenblick, wo es sich *b* gegenüber befindet, die Entladung der Flasche bewirkt, welche, der Einrichtung des Apparats zufolge, auch durch die Flüssigkeit in der Glasröhre hindurchzugehen gezwungen ist. Nun ist das Drahtende *k* nach unten umgebogen (Taf. IV Fig. 12), und

1) Dessen unteres Ende von dem oberen Ende des eingeschmelzten Platindrahtes in allen Versuchen um 60 Millim. abstand.

fällt nach bewirkter Entladung der Flasche in das Quecksilbergefäfs *f* (Taf. IV Fig. 8) hinab, in welches auch das eine Drahtende eines empfindlichen Multiplicators *g* taucht, dessen anderes Drahtende in das Quecksilberschälchen *d* geführt worden ist.

Es wird also unmittelbar nach der Entladung der Flasche ein geschlossener Bogen aus dem Multiplicatordraht, der Flüssigkeit und den diese beiden Theile verbindenden Drähten gebildet; jede darin etwa vorhandene elektrische Differenz mufs sich daher, wenn sie Energie genug besitzt, durch eine entsprechende Bewegung der Doppelnadel des Multiplicators zu erkennen geben.

Meine Versuche haben nun ergeben, dafs in dem System dieses Schliefsungsbogens nach jeder Entladung der Flasche eine sehr merkliche elektro-magnetische Wirksamkeit vorhanden ist. Die Ladungen der Flasche wurden bei allen Versuchen von einer gleichen (durch eine mit ihrer äufseren Belegung verbundene Selbstentladungsflasche gemessenen) Stärke gemacht, und die verschiedenen Lösungen in einem concentrirten Zustande angewandt; auch wurden mit jeder Flüssigkeit drei und mehr Versuche angestellt, deren Resultate in der Regel innerhalb eines Grades mit einander übereinstimmten. Die bei den verschiedenen Flüssigkeiten beobachteten Ablenkungen der Multiplicatornadel sind folgende:

Lösung von schwefelsaur.	Kupferoxyd	18°
- - -	Eisenoxydul	14
- - -	Eisenoxyd	7
- - -	Zinkoxyd	20
- - -	Bittererde	15
- - -	Kali-Thonerde	12
- - -	Natron	17
- - salpetersaur.	Kali	18
- - -	Baryt	14
- - -	Strontian	14

Lösung von weinsaurem Kali	11°
- - kohlensaurem Natron	12
- - phosphorsaurem Natron	16
- - hydrojodsaurem Kali	23
- - oxalsaurem Kali	15
- - chlorsaurem Kali	16
- - chromsaurem Kali	8
- - ätzendem Kali	13
- - - Kalk	11
- - essigsaurem Bleioxyd	17
- - Chlorbarium	15
- - Chlornatrium (Kochsalz)	20
- - Chlorammonium (Salmiak)	18
- - Chlorstrontium	17
- - Platinchlorid	14
- - Zinnchlorür	10
- - Cyaneisenkalium	19
- - weifsem Zucker	10
- - Weinsäure	19
- - Oxalsäure	11
Essigsäure	11
Concentrirte Salzsäure	22
Diluirte Salzsäure	15
Concentrirte Salpetersäure	11
Diluirte Salpetersäure	11
Concentrirte Schwefelsäure	20
Schneewasser	2
Alkohol	1
Schneewasser mit 1 Tröpfchen Schwefelsäure	13
- - 2 - -	15
- - 1 - Kochsalz	13
- - 2 - -	15

Alle diese Ablenkungen geschahen in demselben Sinne, und zwar in einem gleichen, als die durch einen bei *p* in den Multiplicator eintretenden Strom positiver Elektricität erzeugte. Die Entladungen durch Alkohol,

Schneewasser, schwefelsaures Eisenoxyd und chromsaures Kali geschahen nicht ganz vollständig, durch die übrigen Flüssigkeiten aber vollständig.

Um den Einfluſs der Stärke der Ladung der Flasche auf die Bewegung der Multiplicatornadel kennen zu lernen, habe ich auf die Lösungen von Kochsalz und von hydrojodsaurem Kali Ladungen von verschiedener Stärke einwirken lassen, und Folgendes gefunden:

Stärke der Ladung	1	2	3	4	5	6	7	8
	Ablenkung der Multiplicatornadel.							
Bei Kochsalzlösung	5°	10°	15°	20°	25½°	31°	36½°	42°
Bei Lös. v. hydrojodsaur. Kali	5	11½	17	23	29	35	41	47

Was die Ursache der ganzen, in so auffallender Intensitätsverschiedenheit hervortretenden Erscheinung betrifft, so kann sie eine dreifache seyn, nämlich:

1) ungleiche Erwärmung der Platindrähte durch den Entladungsschlag, und daraus entspringende Entwicklung von Thermomagnetismus;
2) elektrische Polarisirung der Platindrähte;
3) elektrische Polarisirung der Flüssigkeit.

Was die erste Ursache, eine ungleiche Erwärmung der Platindrähte, betrifft, so könnte sie, abgesehen von ihrer Möglichkeit an sich bei Drähten von gleichen Dimensionen, hier auch noch darin begründet seyn, daſs in meinem Apparate die beiden Platindrähte zufällig von ungleicher Dicke sind. In der That habe ich durch Erkältung des Pfropfens mit dem oberen Platindraht Ablenkungen in gleichem Sinne, wie die angegebenen, von etwa 2°, und durch Erwärmung desselben entgegengesetzte Ablenkungen erhalten. Es kann nicht zweifelhaft seyn, daſs dieselben durch eine Entwicklung von Thermomagnetismus zwischen dem oberen Platindraht und dem Kupferdraht *c* (Taf. IV Fig. 8) bewirkt wurden.

Digitized by Google

Da aber die angewandten Platindrähte ungefähr 0,8 und 0,9 Millimeter dick sind, so kann die durch den Entladungsschlag bewirkte Erwärmung derselben unter den vorhandenen Umständen überhaupt nicht bedeutend genug zur Hervorbringung merklicher Effecte gewesen seyn. Auch erhielt ich Ablenkungen der Multiplicatornadel von 15° und mehr, als statt der Glasröhre Fig. 9 eine andere von nahe gleichen Dimensionen, welche aber unten mit einem 9 Millimeter breiten und 37 Millimeter langen Platinstreifen versehen und mit Kochsalzlösung gefüllt war, gebraucht wurde.

Um über eine etwa erzeugte elektrische Polarität der Platindrähte Gewifsheit zu bekommen, habe ich statt der Glasröhre, Fig. 9, zur Aufnahme der Flüssigkeit ein viereckiges Glaskästchen, Fig. 10, angewandt, welches durch einen eingekitteten Glasstreifen in zwei von einander getrennte gleich grofse Behälter *A* und *B* abgetheilt ist, und auf dessen Rändern die Kupferdrähte *a*, *b*, *c*, *d* befestigt sind. Von diesen Drähten führen *a* und *b* zu den Quecksilberschälchen *o* und *d*, Fig. 8, *c* und *d* aber zu den Schälchen *d* und *m*, Fig. 8; die vollständige Leitung wurde sodann durch zwei doppelt rechtwinklich gebogene, an den Enden eines mit einer kleinen Handhabe versehenen Glasstäbchens befestigte, $\frac{1}{2}$ Millimeter dicke Platindrähte, Fig. 11, bewerkstelligt, deren obere Enden auf die Kupferdrähte *a* und *b*, *c* und *d*, Fig. 10 gelegt wurden, so dafs ihre unteren Enden in die Flüssigkeit hinabreichten. Die Behälter *A* und *B* wurden mit einer Kochsalzlösung gefüllt, und die Ladung der Flasche so eingerichtet, dafs der durch *A* hindurchgehende Entladungsschlag eine Ablenkung der Multiplicatornadel von 20° hervorbrachte. Als ich dann in einem folgenden Versuch unmittelbar nach erfolgter Entladung der Flasche, wobei jedoch das Drahtende *k*, Fig 8, nicht in das Schälchen *f* hinabfiel, das System der beiden Platindrähte rasch aus dem Behälter *A* heraushob

und in gleicher Richtung in den Behälter *B* einsetzte, (wodurch ein geschlossener Bogen mit dem Multiplicator entstand), sah ich die Nadel nach derselben Seite hin, wie in dem vorhergegangenen Versuche, um 12° ausweichen.

Dieser Erfolg war bei der häufigsten Wiederholung des Versuchs immer derselbe, und ich habe durch eine kleine Abänderung in der Einrichtung des Apparats eben so bestimmt gefunden, das *jeder* der beiden in die Flüssigkeit tauchenden Platindrähte elektrische Polarität annimmt, der, durch welchen die positive Elektricität der Flasche in die Flüssigkeit eintritt, die positive, der andere die negative. Eine umgekehrte Einsetzung der Platindrähte, Fig. 11, in den Behälter *B*, nachdem sie durch einen Entladungsschlag in *A* polarisch gemacht worden, bewirkte eine entgegengesetzte Ablenkung der Multiplicatornadel.

Es ist demnach erwiesen, dafs auch die gemeine Elektricität in Metalldrähten Polarität hervorzurufen vermag; aber es ist immer eine wesentliche Bedingung dabei, dafs diese Drähte in einer Flüssigkeit sich befinden, durch welche die Elektricität hindurchzuströmen gezwungen ist. Ich habe sie nie wahrgenommen, wenn der Entladungsbogen blofs aus festen Leitern bestand.

Wenn ich die polarisch gewordenen Drähte in der Flüssigkeit hängen liefs, so nahm ihre Polarität sehr rasch ab und verschwand innerhalb einer bis anderthalb Minuten völlig; wenn ich sie aber nach einem kräftigen Entladungsschlage rasch heraushob und abtrocknete, so war ihre Polarität noch nach einer vollen Stunde stark genug, Ablenkungen von einem Grade und mehr hervorzubringen. Hieraus sowohl, als aus der bedeutenden Verschiedenheit in der Stärke der Polarisirung der Drähte in verschiedenen Flüssigkeiten, welche, wie die angegebenen Beobachtungen zeigen, keinesweges von der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit (welche nur zur raschen

Entladung der Flasche hinreichend seyn mufs) abhängig ist, mufs man schliefsen, dafs diese Polarisirung von einer durch die hindurchströmende Elektricität veranlafsten Wirkung der Flüssigkeit auf die Oberfläche der Drähte erzeugt wird. Ich hoffe der Ursache dieser räthselhaften Erscheinung auf einem anderen Wege noch näher zu kommen, und bemerke jetzt nur noch, dafs ich auch bei Kupferdrähten dieselbe Polarisirung wie bei Platindrähten, nur in geringerem Grade, wahrgenommen habe; eine solche, in einem, dem oben beschriebenen ähnlichen, mit Kupfervitriollösung gefüllten Glasapparate erzeugt, bewirkte eine Ablenkung der Multiplicatornadel von 7°. Den Versuchen mit Drähten von auflöslichen Metallen stellen indefs die immer dabei eintretenden anomalen galvanischen Wirkungen grofse Schwierigkeiten in den Weg.

Es war nun noch zu untersuchen, ob etwa auch eine elektrische Polarisirung der Flüssigkeit Antheil an den beobachteten Einwirkungen auf die Multiplicatornadel hatte. Dazu war nichts weiter erforderlich, als, unmittelbar nach geschehener Entladung der Flasche, das Glasstäbchen mit den polarisirten Drähten aus dem Behälter *A*, Fig. 10, herauszunehmen, ein anderes mit nicht polarischen Drähten statt seiner einzusetzen, und dann das Drahtende *k*, Fig. 8, welches bei der Entladung über dem Quecksilberschälchen *f* festgehalten worden, in dasselbe hinabfallen zu lassen. Diesen Versuch habe ich angestellt und sehr oft wiederholt, dabei aber nie die geringste Bewegung der Multiplicatornadel wahrgenommen. Wenn daher eine Polarisirung der Flüssigkeit in dem Behälter *A*, Fig. 10, stattgefunden hätte, so hätte sie wenigstens von ungemein kurzer Dauer seyn müssen. Da ich indessen Gründe hatte, in der Flüssigkeit, nach hindurchgegangenem Entladungsschlage, die Gegenwart freier Elektricität, wenn auch in geringer Menge, zu vermuthen, so habe ich diese mit Hülfe eines Elektros-

Digitized by Google

troskops zu entdecken gesucht. Obgleich die mir für den Augenblick zu Gebote stehenden elektroskopischen Hülfsmittel nicht von äufserster Empfindlichkeit waren, so habe ich durch sie dennoch mit Leichtigkeit die Gegenwart einer sehr bemerklichen Menge freier positiver Elektricität in der, dem Entladungsschlage ausgesetzt gewesenen Flüssigkeit ermittelt, und zwar war dieselbe keinesweges durch eine einmalige Ableitung fortzuschaffen, sondern es bedurfte wiederholte Ableitungen an verschiedenen Stellen der Flüssigkeit, um sie rasch verschwinden zu lassen.

Was den Ursprung dieser freien Elektricität betrifft, so liegt der Gedanke nicht fern, dafs sie von einer, den Wänden des gläsernen Behälters durch den Entladungsschlag mitgetheilten Ladung herrühren möge. Um darüber zur Gewifsheit zu kommen, habe ich den Behälter *A*, Fig. 10, ganz mit Metallfolie ausgekleidet, und diese während und nach der Entladung der Flasche ableitend berührt; aber der Erfolg war derselbe, und anscheinend auch die Spannung der entwickelten Elektricität der früher beobachteten gleich. Man könnte nun vermuthen, dafs dieselbe ein Residuum von der bei der Entladung der Flasche in die Flüssigkeit eingedrungenen Elektricität sey; aber auch dieses ist nicht anzunehmen, da die Entladung der Flasche dem Anscheine nach vollständig war, und die freie Elektricität sich eben sowohl nach einer länger dauernden Schliefsung des Entladungsbogens vorfand. Man mufs daher wohl glauben, dafs sie durch die Einwirkung des Entladungsschlages auf die Flüssigkeit, welcher ohne Zweifel eine beträchtliche locale Verdichtung derselben bewirkt hat, erst hervorgerufen worden sey.

Werfen wir nun noch einen Blick auf die oben mitgetheilte Tafel der Ablenkungen, so ist schon bemerkt worden, dafs bei einigen Flüssigkeiten die Entladung der Flasche nicht ganz vollständig erfolgte, ohne Zweifel aus

dem Grunde, weil dieselben für die kurze, der Entladung gestattete Zeit nicht hinreichende Leitungsfähigkeit besitzen. Aber es ergiebt sich aus meinen Versuchen (was auch sonst bereits bekannt ist), dafs z. B. dem reinen Wasser, durch einen kaum merklichen Zusatz von einer Säure oder einem Salze, ein sehr bedeutend höherer Grad von elektrischer Leitungsfähigkeit ertheilt wird.

Hinsichtlich der Stärke der an den Platindrähten erzeugten Polarität zeigen die untersuchten Flüssigkeiten ein sehr verschiedenes, nichts weniger als ihrer Leitungsfähigkeit entsprechendes Verhalten. Es scheint vielmehr hauptsächlich ihre chemische Natur in diesen Wirkungen sich auszusprechen. Uebrigens zeigen die Ergebnisse meiner Versuche über die zwischen der Intensität der durch den Entladungsbogen strömenden Elektricität und der durch sie an den Platindrähten erzeugten Polarität stattfindenden Beziehung, mit Berücksichtigung der Beobachtung, dafs die Ablenkungen der Multiplicatornadel wesentlich nur durch einen Impuls von kurzer Dauer hervorgebracht werden, mit Bestimmtheit, dafs die letztere der ersteren genau proportional ist.

Ich will diese Mittheilung mit der Angabe einer Fehlerquelle beschliefsen, welche mich wiederholt, ehe ich sie erkannte, getäuscht hat. Ich habe nämlich zuweilen die Platindrähte, um sie zu reinigen, auf weichem Leder abgerieben, und danach nicht selten, bei dem Einsetzen in die Flüssigkeit, überraschende Ablenkungen der Multiplicatornadel von 30, 40 und mehr Graden wahrgenommen. Eine nähere Untersuchung der Anomalie ergab, dafs dieses immer der Fall war, wenn das gebrauchte Leder bereits zum Abreiben anderer Metalle, z. B. der in Quecksilber gestandenen Drahtenden, gedient hatte, wie geringe Spuren von diesen sich auch darauf abgesetzt haben mochten. Es ist diefs ein neuer Beweis, wie nothwendig es ist, beim Gebrauch eines empfindlichen Mul-

Digitized by Google

tiplicators mit der gröfsten Umsicht zu Werke zu gehen, um Irrthümer zu vermeiden.

IV. *Zur Theorie des Galvanismus, mit Bezug auf die Bemerkung des Hrn. Etatsrathes Pfaff über meinen Versuch der abwechselnden Polarität einer galvanischen Kette mit mehreren paarweise verbundenen Zwischenplatten; von G. F. Pohl.*

Der eben genannte Versuch ist in diesen Annalen, Bd. XVI S. 101 umständlich von mir beschrieben und erörtert worden. Für Leser, welchen die dortige Verhandlung nicht gegenwärtig ist, will ich hier nur zuvörderst noch das Wesentliche des Erfolgs in wenigen Zeilen angeben.

In einer einfachen Zink-Kupferkette mit etwa 6 Zoll breiten Platten, z und k, zwischen welchen die Flüssigkeit in mehreren Pappscheiben, f, enthalten ist, werden die letzteren etwa durch drei Paar Zwischenplatten von Kupfer, a und α, b und β, c und γ in so viel einzelne Schichten nach folgendem Schema abgesondert:

$$z f a f b f c f \gamma f \beta f \alpha f k.$$

Schliefst man nun die Kette in z und k durch einen um die Magnetnadel geführten Draht, so wird die Nadel wegen der Zwischenlagen zwar schwächer als sonst, aber auf die gesetzliche Weise abgelenkt, und wenn sodann irgend ein Paar der Zwischenplatten eben so durch einen zweiten um eine Magnetnadel geführten Draht verbunden wird, so lenkt dieser die Nadel nach entgegengesetzter Richtung ab, östlich, wenn der erste Draht westliche Ablenkung giebt, und umgekehrt. Das ist ganz in der Ordnung, da auch, nach der gewöhnlichen Ansicht,

Digitized by Google

der elektrische Strom durch den zweiten Draht in der entgegengesetzten Richtung von der des ersten Drahtes fortgehen mufs. Anders aber verhält es sich, wenn mit dem ersten Schliefsungsdrahte an z und k, ein zweiter an a und α, ein dritter an b und β, und ein vierter an c und γ gleichzeitig angelegt wird. Alsdann ist, wenn der erste Draht westliche, der zweite östliche Ablenkung giebt, die Ablenkung durch den dritten Draht wieder westlich, durch den vierten östlich; überhaupt die Ablenkung durch jeden einzelnen Draht derjenigen des nächst vorhergehenden oder nächst folgenden entgegengesetzt.

Diefs ist im Wesentlichen der Versuch an sich. Wer ihn wiederholen will, wird die Mafsregeln zu berücksichtigen haben, welche ich a. a. O. zum sicheren Gelingen des Versuches empfohlen habe. Bei reinlicher und exacter Anordnung eines hinlänglich kräftigen Apparats kann der gesetzmäfsige Wechsel, wie er häufig beobachtet worden ist, noch durch eine oder mehrere folgende Paare von Zwischenplatten wahrgenommen werden. Der Hauptcharakter des Phänomens liegt indefs vornehmlich in dem Verhalten des dritten Plattenpaares b und β. Ist es einmal constatirt, dafs hier die Ablenkung die entgegengesetzte von der des zweiten Paares ist, so ist auch ein gleichmäfsiger Wechsel der Polarität der folgenden Platten zu erwarten; denn begreiflich wird aus demselben Grunde, nach welchem der dritte Draht die entgegengesetzte Polarität des zweiten zeigt, wiederum auch der vierte die entgegengesetzte des dritten zeigen müssen, u. s. f., wenn anders nur die Wirkung des Haupterregerpaares z und k kräftig genug ist, bis dahin zu reichen und etwanigen, in zufälligen Differenzen der Platten begründete Dispositionen zu abweichendem Verhalten zu überbieten.

Nun sieht man zugleich sehr bald, dafs dieser Grund nicht füglich aus der Volta'schen Theorie zu entnehmen sey, die nach ihrer, von den in der Flüssigkeit liegen-

Digitized by Google

den Thätigkeitsbestimmungen abgekehrten, Grundansicht keine Rechenschaft über dieses ihr paradoxe Hin- und Hergehen des elektrischen Stroms zu geben vermag, vielmehr dadurch selbst in beträchtlichem Grade mit dem Verlust ihrer Competenz bedroht zu werden scheint.

Es wäre mir daher nicht befremdend gewesen, das Phänomen, nachdem ich es zuerst öffentlich mitgetheilt hatte, in einer Periode, wo bald nach der Entdeckung des Elektromagnetismus die Volta'schen und elektro-chemischen Ansichten noch fast ganz allgemein herrschend waren, eine Zeit lang bezweifelt oder unbeachtet bleiben zu sehen; dafs aber der Eifer für die Volta'sche Hypothese und der Glaube an ihre Unfehlbarkeit so weit gehen würde, wie er sich in Hrn. Etatsrath Pfaff zeigte, dafs dem Erfolg geradezu die Realität und mir beiläufig so weit auch der experimentale Credit abgesprochen werden würde, war über meine Erwartung. Im IV. Bande des physikalischen Wörterbuchs, S. 998, sagt Hr. Pfaff in Bezug auf den Versuch, hinsichtlich der von mir gegebenen Construction der Erscheinung Folgendes: » *Diese Construction wäre sehr plausibel, wenn sich die Sache so verhielte. Die Wahrheit ist aber, dafs die Nadel in allen Fällen gleichnamige Ablenkung und die entgegengesetzte von derjenigen zeigt, als wenn sie mit dem Drahte von k und z verbunden ist. Wie nun aber* Pohl *ein so ganz entgegengesetztes Resultat von dem meinigen erhalten haben konnte, darüber kann ich mich hier in keine Vermuthungen einlassen. Für mich ist jeder Einwurf, der von diesem Versuche gegen* Volta's *Theorie hergenommen werden könnte, durchaus nichtig, da ich für die Genauigkeit meines, durch öftere Wiederholung constatirten Resultats einstehen kann.*«

Mein oben erwähnter Aufsatz in diesen Annalen war eine Appellation gegen diesen harten Urtheilsspruch, und diese Appellation hat in der That den Erfolg gehabt, den strengen Richter anderen Sinnes zu machen,

Digitized by Google

und ihn zu einem milderen Erkenntnifs umzustimmen. In seiner Revision der Lehre vom Galvano-Voltaismus, S. 192, äufsert sich Hr. Etatsrath Pfaff über den nämlichen Versuch folgendermafsen: »*Die* Volta'sche *Theorie kann in ihrem ersten einfachen Ausdrucke keine Rechenschaft geben von jener merkwürdigen Umkehrung des Stroms, wenn die correspondirenden Plattenpaare* $a\alpha$, $b\beta$, $c\gamma$, $d\delta$ *gleichzeitig durch die metallischen Drähte* 1, 2, 3, 4 *mit einander verbunden sind.* Pohl's *oben aufgestelltes allgemeines Gesetz stimmt aber auch nicht mit den Erscheinungen vollkommen überein. Zwar hat es sich in vielen Fällen bestätigt, dafs sich die Plattenpaare abwechselungsweise entgegengesetzt polarisiren und die Ströme dadurch abwechselungsweise entgegengesetzt gerichtet werden; allein es haben sich auch auffallende Abweichungen von diesem Gesetze gezeigt, deren Grund nicht sowohl aufzufinden seyn möchte.*«

Ich gestehe aufrichtig, dafs ich mir nach einer vorgängigen Erklärung, wie diejenige des physikalischen Wörterbuchs, worin so unbedingt der Stab über mich gebrochen worden, diese zweite limitirte Sentenz des Revisionstribunals zu gröfserer Satisfaction anrechne, als wenn sogleich in erster Instanz völlig zu meinen Gunsten entschieden worden wäre. Was jedoch meine persönliche Rechtfertigung in diesem Fall anbetrifft, so mag sie ganz zur Seite gestellt bleiben; aber im Interesse der Sache und bei reiflicher Ueberzeugung von der Richtigkeit meiner Ansicht des Gegenstandes ist es mir um so mehr Pflicht, hier auch gegen jene nicht reell motivirte Limitation mich zu erklären, und den constanten gesetzlichen Charakter des in Rede stehenden Factums in aller Entschiedenheit zu reclamiren.

Ein physikalischer Erfolg hat einen gesetzlichen Charakter, in sofern er unter bestimmten Bedingungen sich stets wiederholt, und um ihn als solchen zu constatiren, mufs man ihn allerdings unter möglichst vielfach verän-

Digitized by Google

derten Umständen darzustellen suchen. Diese Veränderungen haben jedoch ihre Gränzen darin, dafs sie weder einen wesentlichen Theil jener Bedingungen, noch den inneren Zusammenhang ihrer Wechselwirkung aufheben oder umgestalten dürfen. Geschieht diefs, so kann die verkümmerte Darstellung des Erfolgs oder sein gänzliches Ausbleiben nicht mehr ein zulässiges Argument gegen seine Gesetzlichkeit abgeben. Alle von Hrn. Pfaff angeführten Fälle aber, in welchen der besprochene Erfolg sich versagte, oder anders war, als er sollte, sind von solcher Art, dafs mit den willkührlich herbeigeführten Anordnungen bei der Anstellung des Versuchs die wesentlichen Bedingungen verletzt und damit die Ergebnisse selbst gestört werden mufsten. So lange Hr. Pfaff sich innerhalb der angemessenen, zum Gelingen des Versuchs erforderlichen Bedingungsgränzen gehalten, haben sich auch ihm die Ergebnisse in ihrer reinen Gesetzmäfsigkeit bestätigt. So gab bei seiner einfachen Kette, die mit fünffach verdünnter Säure geschichtet war (Revis. S. 183), der erste Draht östliche Ablenkung, der zweite (bei Hrn. Pfaff, der den Zink-Kupferdraht nicht zählt, mit No. 1 bezeichnet) gab westliche, der dritte östliche, der vierte westliche und ein fünfter nochmals östliche Ablenkung. Eben so gab bei der mit Kochsalzlösung bereiteten Kette (das. S. 187) der erste Draht östliche, der zweite westliche, der dritte östliche, der vierte westliche Ablenkung. — Eine *concentrirte* Salmiaklösung ist, wegen der zu heftigen einseitigen Wirkung auf die einzelnen Platten der Kette und deren baldigen Incrustation, dem Gelingen des Erfolgs nichts weniger als günstig; dennoch zeigte auch in einer solchen Kette (ebendaselbst, S. 186), nachdem der erste Draht östliche, der zweite westliche Ablenkung gegeben, der folgende dritte noch die charakteristische östliche Ablenkung. Aufser diesen Beobachtungen führt Hr. Pfaff nur noch das Ergebnifs von einer einfachen Kette an, die mit einer hun-

Digitized by Google

dertfach verdünnten Säure geschichtet war (das. S. 188), in welcher die Wirkung des Haupterregerpaares leicht schon zu unkräftig seyn kann, um bei zufällig ungünstiger Disposition des dritten Paars dieses noch hinlänglich zu beherrschen.

In allen übrigen Fällen hat Hr. Pfaff, um, wie er sagt, den wichtigen Versuch für die Theorie noch bedeutsamer zu machen, mit demselben eine Reihe von Abänderungen vorgenommen, theils durch partielles Schliefsen und Oeffnen einzelner Paare der Kettenglieder aufser der ordentlichen Reihenfolge, theils durch Verbindung der ursprünglich einfachen Kette mit einer Volta'schen Batterie von 40 Plattenpaaren. Die Ergebnisse bei diesen Aenderungen, sofern sie nicht den regelmäfsigen Polaritätswechsel der obigen Erfolge darboten, werden nun als Anomalien, welche der von mir behaupteten Gesetzmäfsigkeit zuwiderlaufen, bezeichnet, ohne dafs irgend wo eine Rechtfertigung zur Befugnifs jener Aenderungen in diesem Bezuge gegeben ist. Freilich kommt dem Voltaisten, der alle galvanischen Wirkungen auf die Contactelektricität der Metalle und ihre Strömungen zurückführt, in diesem Bezuge gar nichts auf den Unterschied der einfachen und zusammengesetzten Kette an; er verfährt vielmehr in dem Sinne, dafs es sich von selbst verstehe, dafs der so viel stärkere Strom der Batterie dasjenige, was schon in der einfachen Kette durch ihn bewirkt werde, noch viel entschiedener hervorbringen müsse. Aber er bedenkt nicht, hier sonach Angeklagter und Richter in einer Person zu seyn, so dafs nach demselben Princip, dessen Gültigkeit durch den Versuch in Frage gestellt wird, doch nichts destoweniger und ohne weiteres die Gültigkeit des Versuchs entschieden werden soll.

Gesetzt aber auch, dafs durch irgend ein noch so plausibel erscheinendes Raisonnement die unerledigte Competenzfrage des Verfahrens entschieden wäre, ist denn

durch die nach diesem Verfahren gefundenen Ergebnisse das Factische des Erfolgs in den ursprünglich von mir festgestellten Bedingungsgränzen, wenn er nämlich nur mittelst einer einfachen Kette und in der natürlichen Reihenfolge der Ablenkungen bewerkstelligt wird, etwa aufgehoben? Innerhalb dieser Gränzen bildet der Versuch, wie Hr. Pfaff bewiesen hat, eine constante, factische Gesetzmäfsigkeit. Wenn er nun bei der Anwendung der Batterie nicht mehr so constant bleibt, was folgt daraus? Was mufs aufgegeben werden; jene factische Gesetzmäfsigkeit oder das Princip, dem sich jene Gesetzmäfsigkeit da nicht mehr stellt, wo sie sich seiner Hypothese gemäfs stellen sollte? Eine Hypothese wird durch ein einziges, ihr entschieden zuwiderlaufendes Factum umgestofsen; aber die Realität eines Factums wird weder durch eine Theorie noch durch tausend andere, in scheinbarem Widerspruche damit begriffene Facta vernichtet. Statt aber jenen factischen Thatbestand des Versuches, der sich nun einmal nicht abweisen läfst, mit unpartheiischem Blick in's Auge zu fassen, behandelt ihn Hr. Etatsrath Pfaff von vorn herein wie eine lästige, verdächtige Anomalie, und erzwingt von ihm auf dem Procrustesbette des Voltaismus so lange eine Menge sich durchkreuzender Indicien, bis dafs es heifst: da sieht man es; ein Schein von Gesetzlichkeit giebt sich wohl kund; aber aufser der anfänglichen offenbaren Widerspenstigkeit sind da noch so viel versteckte obstinate Tendenzen im Hintergrunde verborgen, dafs es am besten seyn wird, das zweideutige Subject bis auf weitere gelegentliche Instruction noch ferner in Haft zu lassen, und ihm keinerlei Einflufs zu gestatten.

Das Folgende möchte nun theils in dieser Sache, theils noch in weiterer Beziehung von einigem Belange seyn.

Betrachten wir zuerst eine gewöhnliche Volta'sche Säule im Zustande der Schliefsung, so haben die Pola-

ritäten in ihr überall in jedem einzelnen Theile übereinstimmige Richtung. Wird die Säule durch folgendes Schema dargestellt:

$$zfk'z'fk''z''fk'''z'''fk$$

(worin zugleich, für einen unten anzugebenden Zweck, die zusammenliegenden Platten durch gleichzählige Striche bezeichnet sind), so ist, so wie jedes kz links in k negativ, rechts in z positiv ist, auch jedes f links neben z negativ, rechts neben k positiv; was nicht etwa blofs in dem einseitigen Volta'schen und elektro-chemischen Sinne nur von elektrischen Erregungen zu verstehen ist, sondern eben sowohl auch von den entsprechenden chemischen Thätigkeiten. Indem z. B. in z die Erregung von $+E$ die Tendenz, oxydirt zu werden, ausdrückt, so ist in dem benachbarten f, links auf der nach z gekehrten Seite, die Thätigkeit, mit welcher es dort das z oxydirt und sich damit zugleich selbst desoxydirt, die dem $+E$ entsprechende freundschaftliche Polarthätigkeit, d. h. eine negative. Auf der rechten Seite gegen k ist das f eben so positiv und so jedes f, eben so wie jedes kz, links in negativer, rechts in positiver Thätigkeitsrichtung begriffen.

Es sey ferner eine ebenfalls geschlossene einfache Kette mit kupfernen Zwischenplatten unter folgendem Schema vorgestellt:

$$zfk'fk''fk'''fk,$$

in welcher wieder das äufserste Paar z und k durch einen Draht verbunden gedacht werde, so ist zunächst z positiv und das anliegende f links negativ. Damit wird sofort ein positives Verhalten rechts in f hervorgerufen; dieses macht wieder das angränzende k' links negativ, rechts positiv, und so fort, während auf gleiche Weise von dem negativen k aus durch das benachbarte f, k''' u. s. f. die wechselnden Polaritäten in entsprechenden Richtungen erzeugt werden, und jenen, von z aus erregten, begegnen, Die Ausbildung der Polaritäten wird

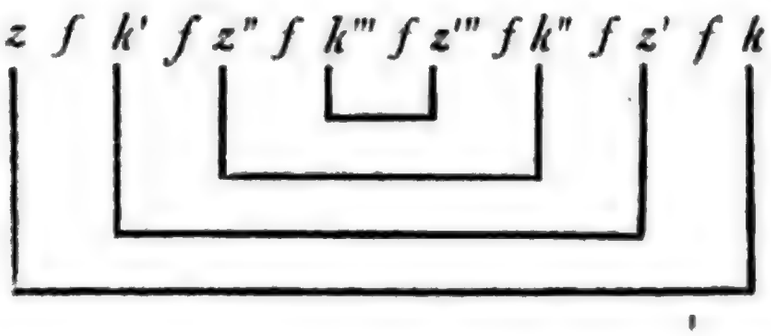
Digitized by Google

hier zwar nicht durch den Gegensatz des *kz* in den Zwischengliedern so wie oben in der Säule unterstützt und befördert; sie wird daher auch nach der Mitte des Systems hin immer schwächer, und hört zuletzt bei einer gröfseren Zahl von Zwischenschichtungen ganz auf. Aber sie kommt nichts desto weniger nach den allgemeinen chemischen Polaritätsgesetzen in einer mäfsigen Zahl von etwa fünf, sechs und mehreren Schichtungen durchweg zu Stande, und stellt sich unter demselben Typus dar, wie er in der Volta'schen Säule selbst stattfindet, so dafs auch hier wieder alle Platten und Flüssigkeitsschichten übereinstimmig polarisirt sind, jedes *k* und jedes *f* links negativ, rechts positiv. Man kann sich daher auch jedes einzelne *k* wie zwei unmittelbar an einander liegende Platten vorstellen, von denen das links liegende negativ, das rechts liegende positiv ist, und so die ganze Kette als vollkommenes Analogon der obigen Säule unter folgendem Schema darstellen:

$$z\,f\,k'\;k'\,f\,k''\;k''\,f\,k'''\;k'''\,f\,k,$$

worin jedes *k* zur Linken, nach der Art seines Verhaltens, die betreffende Kupferplatte, und jedes rechts liegende *k* die betreffende Zinkplatte der obigen Säule repräsentirt.

Dieſs vorausgesetzt, so werde jetzt die obige Säule so geordnet, dafs die Platten jedes Paares zwar verbunden bleiben, aber nicht mehr durch unmittelbaren Contact, sondern durch einen besonderen Schliefsungsdraht, während sie dabei zugleich auf entgegengesetzte Seiten der Säule gebracht worden, wie aus nachfolgendem Schema erhellt:



Digitized by Google

so hat man ein System, worin begreiflich die Polarthätigkeiten der einzelnen *f* nicht mehr so wie oben in übereinstimmiger Richtung hervortreten, sondern sie sind abwechselnd entgegengesetzt gerichtet, und die einzelnen Schliefsungsdrähte bewirken demgemäfs auch nach einander abwechselungsweise entgegengesetzte Ablenkung der Magnetnadel. Man kann auch leicht mit einer solchen alternirenden Säule in einer Gasentbindungsröhre, die zwei Kupferdrähte enthält, das Wasser zersetzen. Schliefst man an der Stelle eines der Schliefsungsdrähte mit solchem Zersetzungsapparat, so erscheint das Hydrogen, wenn *z* und *k* durch ihn verbunden werden, links, an dem mit *z* verbundenem Drahte dagegen zeigt es sich, wenn *k'* und *z'* damit verbunden werden, rechts bei *z'*. Bei der Verbindung des folgenden Paares *z''* und *k''* tritt es wieder links, bei *z''*, und wenn endlich in *k'''* und *z'''* geschlossen wird, abermals rechts bei *z'''* auf, während in jedem dieser Fälle der andere Draht ohne sichtbare Gasentbindung oxydirt wird.

Es ist hiebei noch besonders anzumerken, dafs wenn die Platten grofs, mindestens etwa 3 Zoll breit sind, und das Wasser in dem Entbindungsrohr, welches die beiden Kupferdrähte enthält, mit Schwefelsäure etwas stark gesäuert ist, das Wasserstoffgas, der geringen Zahl der Elemente ungeachtet, dennoch in vollen Strömen so reichlich erscheint, dafs seine Quantität binnen kurzer Zeit sehr bestimmt gemessen und verglichen werden kann. Wenn dagegen der Oxygendraht von Platin ist, so hat man bei so wenigen Elementen immer nur eine äufserst schwache, oft kaum bemerkliche Gasentbindung, — eine Erscheinung, die an sich und im Zusammenhange mit anderen Ergebnissen noch als Gegenstand besonderer Untersuchung von Wichtigkeit ist.

Es ist leicht ersichtlich, dafs die Thätigkeit der obigen alternirenden Säule, so wie die einer anderen gewöhnlichen Volta'schen Batterie, ein mit allen Partial-

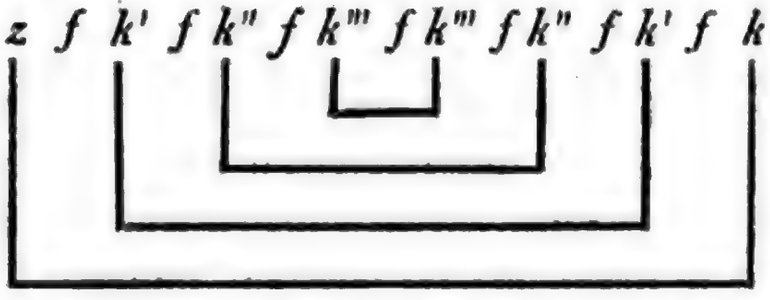
Digitized by Google

wirkungen zusammengreifendes Ganze, eine Einheit bildet, die, um als solche nachgewiesen und erklärt zu werden, der Volta'schen Theorie schon sehr grofse, wenn nicht unüberwindliche Schwierigkeiten darbietet. Zwar sind hier noch die abwechselnden entgegengesetzten Ablenkungen und Zersetzungen nach der Contacttheorie den entgegengesetzten Strömungen gemäfs, wenn das Ganze nicht als eine Einheit, sondern nur als eine äufserliche Zusammenstellung von zwei in ihren Wirkungen gesonderten Doppelketten betrachtet wird, wo sodann das mittelste f und die beiden f zwischen k' und z'' und zwischen k'' und z' als überflüssig angesehen werden, und auch durch indifferente Zwischenlagen von trockner Pappe, Glasplatten u. dergl. ersetzt werden können. Wenn dieses letztere jedoch geschieht, so bleiben zwar allerdings die Ablenkungen, so wie anfänglich, entgegengesetzt, aber die weit schwächere Wirkung, mit welcher nun in dem Zersetzungsapparat das Hydrogen entbunden wird, so dafs nach sehr vielen Versuchen, die ich darüber angestellt habe, die Quantität desselben in dieser und jener Kette in gleicher Zeit und unter gleichen Umständen sich wie 1 zu 1,5 bis 2 verhält, beweist, dafs das anfängliche System nicht wie zwei solche gesonderte Doppelketten, sondern als Vereinigung aller vier Ketten zugleich wirksam ist. Wie soll nun diese, bei unbefangener Ansicht völlig normale, Einheit des Zusammenwirkens der Elemente einer solchen alternirenden Säule nach der Volta'schen Contact- und Strömungs-Theorie dargethan werden? Es kann nur die Annahme zu Hülfe gerufen werden, dafs die Strömung jeder einzelnen Doppelkette sich in den betreffenden Zinkplatten theile, um durch das angränzende f auf der entgegengesetzten Seite zur Kupferplatte der andern Doppelkette und von da aus zu gemeinschaftlicher Strömung mit jener zu gelangen. Es bleibt sodann aber immer problematisch, warum nicht auch eben sowohl eine solche Theilung in den

Digitized by Google

betreffenden Kupferplatten geschehe, womit die Strömungen sich gegenseitig eben so destruiren müssen, wie sie sich nach der einseitigen Annahme jener Theilung einigen und verstärken sollen.

Gehen wir nun zu der geschlossenen einfachen Kette mit paarweise verbundenen kupfernen Zwischenplatten zurück, so wird sie durch folgendes Schema darzustellen seyn:



und es springt, mit Bezug auf das oben beigebrachte, sogleich in die Augen, dafs das System seiner Construction und Wirkung nach ein gesetzmäfsiges Erfordernifs ganz nach demselben Typus seyn müsse, welcher der eben betrachteten alternirenden Säule zum Grunde liegt. Nur wird hier die Ausbildung der entgegengesetzten Polaritätsrichtungen in den auf einander folgenden Flüssigkeitsschichten nicht mehr durch den Gegensatz verschiedener Metalle unterstützt, sondern sie tritt, da alle Zwischenplatten von Kupfer sind, in Folge der chemisch polaren Thätigkeit der Flüssigkeit selbst und als Ausdruck derselben hervor, weshalb auch nicht blofs die Volta'sche, sondern jede Formaltheorie, d. h. eine solche, die nicht den Chemismus selbst und dessen Polarität nach seiner Wesentlichkeit und seinen ihm zugehörigen Momenten zu ihrem Ausgangspunkte macht, mit der auf ihre Weise versuchten Erklärung der Wirkung dieser Kette nicht mehr zu Stande kommen wird. In seiner Nothwendigkeit nachweislich und factisch ist hier jedenfalls der abwechselnde Gegensatz der Thätigkeitsrichtungen in den auf einander folgenden Flüssigkeitsschichten dieser Kette. Dem positiven *z* gegenüber ist das angränzende *f* links negativ.

Digitized by Google

Daher das nächstfolgende k' zuvörderst links negativ. Rechts würde es positiv thätig seyn, wenn es allein stände. Da es aber durch den Draht mit dem jenseitigen k' zusammenhängt, so wird die positive Gegenerregung an dieses jenseitige k' gewiesen, welches nun auch hier, so wie es oben der Fall war, eine Zinkplatte repräsentirt, und das diesseitige k' bleibt dafür auch zur Rechten negativ. Demgemäfs ruft es in dem folgenden zweiten f links die positive Gegenthätigkeit hervor, welcher rechts in demselben f die negative gegenübertritt. Während also das erste f links negativ, rechts positiv ist, verhält sich das zweite f links positiv, rechts negativ. Eben so wird, vermöge der ungetheilten positiven Gegenthätigkeit des folgenden k'', das dritte f wiederum links negativ, rechts positiv, und so fort, so weit die ursprüngliche Stärke der Erregung die Wiederholung des Wechsels dieser mit dem Fortschritt allerdings immer schwächer werdenden Gegensätze gestattet oder so weit nicht etwa an den Zwischenplatten zufällige Dispositionen zu regelwidriger Erregung Anomalieen des Erfolgs veranlassen.

Durch diesen Wechsel der Polaritätsrichtung unterscheidet sich nun zugleich eine solche Kette mit paarweise communicirenden Zwischenplatten sehr wesentlich von einer gewöhnlichen Ladungssäule mit unverbundenen Platten; denn in letzterer sind, so wie in der gewöhnlichen Primärsäule selber, die Polaritätsrichtungen in allen einzelnen Gliedern überall die nämlichen. Es ist daher eine Verschiebung des Gesichtspunktes für die angemessene Auffassung der Erscheinungen, wenn man sie, wie Hr. Pfaff meint, als Erfolge von etwanigen noch dunkeln Effecten der sogenannten Ladung betrachten zu müssen wähnt. Die successiv entgegengesetzten Ablenkungen der Verbindungsdrähte können schon darum nicht Wirkungen der Ladung der Zwischenplatten seyn, weil sie ja nur während der Schliefsung der Hauptkette

Digitized by Google

und unter dem Einflusse derselben statt haben. Allerdings werden die Platten geladen; denn ein jedes, in jedem geschlossenen galvanischen Kreise befindliche Metall, die Erregerplatten selbst nicht ausgenommen, wird während der Wirkung geladen; allein die besprochenen Erfolge, welche während der Schliefsung der Hauptkette und der ihrer Wirkung untergeordneten Partialketten geschehen, sind Ergebnisse der directen Primärwirkung, und keinesweges die secundären der Ladung. Ohne hier in Erörterungen über die eigentliche Beschaffenheit des Zustandes der sogenannten Ladung einzugehen (die keinesweges einen so dunkeln Gegenstand bildet, wenn er nicht durch vorgefafste Ansichten getrübt wird), so ist doch jedenfalls so viel gewifs, dafs die Erfolge der Ladung als solche sich immer nur erst nach der Aufhebung des Zusammenhanges zwischen dem geladenen Gliede und der Ladungsquelle offenbaren, und zwar zeigen sie sich alsdann, so oft diefs geschieht, stets unter Thätigkeitsrichtungen, welche den während der Verbindung stattfindenden geradehin entgegengesetzt sind. Eben deshalb aber können nun ferner auch solche Ergebnisse, wie sie Hr. Pfaff durch ein partielles Aufheben und ein partielles Bestehenlassen jenes Zusammenhanges bei der in Rede stehenden Kette hat eintreten lassen, für oder gegen die Gültigkeit des gesetzmäfsigen Verhaltens derselben vollends nichts entscheiden. Denn da alsdann an den aufser Verbindung gesetzten Gliedern der Kette die abnormen Thätigkeitsrichtungen der jetzt erst frei werdenden Ladungseffecte sich geltend machen, so kommen jene Ergebnisse nothwendigerweise unter dem Zusammenflufs von Aeufserungen, die theils gesetzmäfsig, theils diesen gesetzmäfsigen gerade zuwider laufend sind, zum Vorschein, so dafs nach zufällig vorhandenen Bedingungen und Dispositionsverhältnissen der Ausschlag bald auf die eine, bald auf die andere Seite fallen, und aus dem, aller Vergleichbarkeit ermangelnden Resultat

Digitized by Google

also gar nichts geschlossen werden kann. Daher gehört es vielmehr zu den für das Gelingen des Versuchs als wesentlich von mir angegebenen Bedingungen, während der Dauer desselben keine einzige Partialverbindung aufzuheben, und deshalb den Schliefsungsdraht zweier Platten, deren Verhalten durch den Multiplicator untersucht werden soll, nicht eher fortzunehmen, als nachdem bereits die Schliefsung durch den Multiplicatordraht bewerkstelligt ist, oder umgekehrt diesen nicht anders wieder, als nach vorher erfolgter Restitution des Verbindungsdrahtes zu entfernen.

Was endlich die unbedingte Präsumption anbetrifft, dafs die obigen, bei der Wirkung einer einfachen Kette mit Zwischenplatten als gesetzmäfsig angegebenen Erfolge eben sowohl auch unter dem Einflufs einer gröfseren Volta'schen Säule constant bleiben sollen, so ist sie fast nicht minder unstatthaft, als wenn gefordert würde, dafs die Gesetze der elektrischen Erregungsvertheilung an einem gewöhnlichen Condensator auch bei der Entladung einer Batterie durch denselben noch versichtbart bleiben sollten. Jene Erfolge beruhen angegebenermafsen vorzugsweise auf der abwechselnden Polaritätsrichtung in den flüssigen Schichten, die zugleich durch die paarweise Verbindung diefs- und jenseitiger Platten eingeleitet wird. In der Volta'schen Säule ist dagegen nicht nur, wie oben gleichfalls erinnert worden, die Polaritätsrichtung in allen Schichten und Gliedern dieselbe, sondern wenn mit ihr eine Ladungsäule verbunden wird, so wird auch sie von demselben Gesetz der übereinstimmigen Polaritätsrichtung in allen Gliedern durchdrungen: unfehlbar, wenn die Platten, wie gewöhnlich, gesondert sind; aber auch früher oder später bei paarweise verbundenen diefs- oder jenseitigen Platten. Die durchgreifendere Wirkung gestattet hier nicht mehr eine auf Veranlassung des Verbindungsdrahtes bewerkstelligte Vertheilung der Polarität an den beiden durch den Draht zusammenhängenden Plat-

ten, in solchem Grade von Bestimmtheit, wie es unter dem nachgiebigeren Einflufs der einfachen Kette geschieht; sondern jede einzelne Platte erleidet nun, ungeachtet ihres Zusammenhanges mit einer anderen, auch an und für sich eine solche Doppelerregung auf entgegengesetzten Seiten, mit welcher jener Wechsel der Polaritätsrichtung in den auf einander folgenden Flüssigkeitsschichten ganz aufgehoben oder mindestens so beeinträchtigt wird, dafs auch das lediglich an jenen Wechsel geknüpfte Phänomen hier gar nicht, oder doch nicht in dem Grade von gesetzmäfsiger Beständigkeit, wie bei der einfachen Kette, erwartet werden darf.

Es ist also auch von dieser Seite der reelle Gehalt des innerhalb der natürlichen Gränzen seiner Gesetzmäfsigkeit nachgewiesenen Factums weder verneint noch geschmälert, wie Hr. Etatsrath Pfaff selbst am besten ohne meine Erinnerung eingesehen haben würde, wenn ihn nicht seine Partheilichkeit für die Volta'schen Principien daran verhindert hätte. Wenn ich übrigens kein Voltaist bin, so glaube ich nach meinen bisherigen Darlegungen kaum nöthig zu haben, mich noch gegen die Folgerung zu verwahren, dafs ich darum ein Anhänger derjenigen Ansichten seyn müfste, die seit einiger Zeit unter dem Namen der chemischen Theorie im Schwange sind. Allerdings ist ein Fortschritt in der Erkenntnifs des Galvanismus damit gewonnen, dafs endlich Versuche gemacht worden sind, sich von dem falschen Absolutismus der Elektricität loszusagen, und statt dieser den Chemismus als den wahren Mittelpunkt der Erscheinungen in's Auge zu fassen. Aber es kommt nun auch mehr als je darauf an, diesen Punkt an sich und nach seinen naturgemäfsen Beziehungen zum Ganzen der Erscheinungen zu betrachten. Es ist eine leider sehr gewöhnliche Aeufserung, dafs für solche, auf die Wesenheit des Gegenstandes gerichtete Betrachtung, bis jetzt wenigstens, noch nicht genug vorgearbeitet sey, dafs sie sich nie

oder erst spät werde realisiren lassen, und dafs es gerathen sey, sie einstweilen ganz oder so viel als möglich zu vermeiden. Das ist gerade dieselbe Täuschung, nur in noch gröfserem Umfange, mit welcher man, wie die Erfahrung lehrt, selbst Facta abzuweisen und auf sich beruhen zu lassen geneigt ist, wenn sie in den einmal gezogenen und mit einer gewissen eigensinnigen Vorliebe festgehaltenen Gesichtskreis sich nicht wohl einfügen lassen; es heifst die Augen vorsätzlich verschliefsen, wenn man sie nur unbefangen öffnen und den natürlichen Standpunkt nehmen darf, um die Sachen zu sehen, wie und was sie nach ihrer einfachen Wirklichkeit sind. Die Grundbedingung für die Erkenntnifs der galvanischen Erscheinungen liegt in der schlichten Anerkennung und Anschauung des Chemismus als universelle Function des Naturlebens nach seinen ihm wesentlich zukommenden Momenten der Elektricität und des Magnetismus. So lange nicht aus diesem Gesichtspunkte aufgefafst wird, bleibt jede einzelne Erscheinung räthselhaft, und wenn darin noch tausend Mal mehr vorlägen, als gegenwärtig bekannt sind; ja je mehr die Zahl der aufgefundenen Thatsachen zunimmt, desto schwieriger und verwickelter wird ihre Deutung ohne die Grundlage der Anschauung jenes ersten, allen übrigen Thatsachen vorangehenden Factums ihres gemeinsamen Zusammenhanges in der lebendigen Einheit allgemeiner Naturwirksamkeit. Von einer solchen, nicht etwa nur in Wort, oder Begriff, Vorsatz, Glaube blofs ausgesprochenen, sondern mit Bewufstseyn und offenen Blickes in die Objectivität des Lebens gerichteten Anschauung sind aber die Volta'sche und die sogenannte chemische Theorie, die sich bis jetzt ohne solide Grundlage nur in Reflexionen und Formalismus bewegen, eine wie die andere noch gar sehr entfernt.

Digitized by Google

V. *Phosphorescenz des geglühten Schwerspaths;*

(Eine Mittheilung des Hrn. Arago an die Pariser Academie. — *Compt. rend. T. VIII p.* 243.)

Bei den unzähligen Versuchen, welche Hr. Daguerre unternahm, ehe es ihm gelang, das Verfahren zu entdecken, durch welches er gegenwärtig die Bilder der Camera obscura auf eine so bewundernswürdige Weise fixirt, hatte er unter andern seine Ideen auf die phosphorescirenden Substanzen gerichtet. Nach dem was uns der sinnreiche Künstler mitgetheilt, unterliegt es kaum einen Zweifel, dafs nicht sein Verfahren, den Schwerspath leuchtend zu machen, besser sey, als die bisher angewandten, besonders das bologneser. Eine Beschreibung desselben wird man also gewifs nicht ungern sehen. Sie ist in den Tagebüchern des Hrn. Daguerre folgendermafsen aufgezeichnet.

1824. — Mittel den Schwerspath durch Sonnenschein sehr leuchtend zu machen.

Man nehme einen Markknochen, einen möglichst dicken, entfette ihn durch Kochen, schaffe das Mark heraus und trockne ihn nun. Man pülvere Schwerspath in einem Mörser (doch nicht von Kupfer und Gufseisen, weil nach der Operation Theilchen davon am Schwerspath haften bleiben; ein Glasmörser allein darf hier angewandt werden). Mit dem gepülverten Schwerspath fülle man die Höhlung des Knochens, bis auf einen Raum, um die Mündung gut verkleben zu können. Den so zubereiteten Knochen stecke man in ein Rohr von Eisenblech oder Gufseisen, das einen Boden hat und etwas länger als der Knochen ist, damit dieser nicht nur von

einer feuerfesten Erde umgeben, sondern auch unten und oben damit eingehüllt werden kann.

Nachdem der Apparat so vorgerichtet ist, mache man Feuer in einem Ofen, um die Erde wenigstens drei Stunden lang rothglühend zu halten. Dann lasse man erkalten. Endlich kehre man, um den Knochen vorsichtig herausziehen zu können, den Apparat vorsichtig um, lasse die feuerfeste Erde herausfallen, fasse den Knochen und lege ihn auf ein Blatt Papier. Der Knochen mufs dann sehr weifs seyn; wäre er schwarz oder auch nur grau, so würde diefs ein Zeichen seyn, dafs er nicht genug geglüht worden.

Da der Knochen, wenn er aus dem Apparat kommt, Risse hat, so ist er leicht aus einander zu brechen, und in der Mitte findet sich dann der Schwerspath, der eine gewisse Consistenz angenommen hat. Man trennt ihn vom Knochen und legt ihn auf einen Teller oder eine Pappschachtel. Er hat eine schwach gelbliche Schwefelfarbe, und ist, wenn er dem Lichte, selbst dem zerstreuten, ausgesetzt worden, sehr phosphorescirend. Wollte man ihn noch leuchtender haben, so würde man ihn noch ein oder zwei Mal auf die eben beschriebene Weise in neuen Knochen zu glühen haben. Durch ein drei Mal wiederholtes Glühen hatte der Schwerspath eine solche Leuchtkraft erlangt, dafs er das Zimmer erhellte. Er behielt diese Phosphorescenz ziemlich lange, denn er war, obwohl in geschwächtem Grade, noch 48 Stunden nach seiner Aussetzung an das Licht leuchtend. Diese phosphorescirende Eigenschaft verliert er nur sehr langsam; noch nach drei Jahren, war er offenbar empfindlich für das Licht.

Als Hr. Daguerre einen Teller voll dieses phosphorescirenden Pulvers, auf welchem ein Stückchen blaues Glas *ruhte*, dem Sonnenschein auf einige Augenblicke aussetzte, machte derselbe eine sonderbare Beobachtung. Der Theil des Pulvers nämlich, welchen die Scheibe be-

Digitized by Google

deckt hatte, leuchtete beträchtlich stärker im Dunkeln, als der andere, zu welchem das Licht ungehindert, ohne Schwächung und ohne Färbung gelangt war.

Es wäre interessant, sagt Hr. Arago, diesen Versuch zu wiederholen, in der Art, dafs man das blaue Glas nicht mehr das Pulver *berühren*, sondern weit entfernt von demselben liefse. Es würde auch gut seyn, um jede Wärmewirkung zu vermeiden, mit dem zerstreuten Lichte der Atmosphäre zu operiren. — Wenn unter diesen neuen Umständen das Resultat sich gleich bliebe, so würde daraus folgen, dafs es unter den verschiedenen Strahlen, welche das weifse Sonnenlicht zusammensetzen, einige giebt (und zu diesen müfsten mehre der von jenem blauen Glase aufgefangenen gezählt werden), welche, wenn sie mit andern Strahlen gemengt sind, nicht nur die Phosphorescenz nicht erregen, sondern sogar ein Hindernifs für deren Entfaltung sind [1]).

Das Schwerspathpulver zeigt eine andere Eigenschaft, die aller Wahrscheinlichkeit nach nicht von Phosphorescenz durch Bestrahlung, sondern von Phosphorescenz durch Erwärmung abgeleitet werden mufs. Als nämlich Hr. Daguerre einst im Dunkeln auf der *flachen Hand* einen Teller mit dem Pulver forttrug, sah er seine Finger gleichsam leuchtend, und den Teller, wie das Pulver gleichsam durchsichtig geworden. Das Licht, welches seine Finger abzeichnete, und aus ihnen hervorzukommen schien, übertraf das, mit welchem das Pulver erglänzte, wenn man den Teller auf eine heifse Pfanne setzte.

1) Der Versuch braucht nicht erst gemacht zu werden. Schon vor länger als einem Vierteljahrhundert hat der verewigte Seebeck beobachtet, dafs Leuchtsteine unter einem gelbrothen Glase nicht nur nicht leuchtend werden, sondern auch wenn sie es schon waren, erlöschen, *so schnell wie eine in Wasser getauchte Kohle*, sobald das durch ein solches Glas gegangenes Sonnenlicht mit einer Linse concentrirt wurde. S. Göthe's Farbenlehre, 1810, Bd. II S. 703. *P.*

Digitized by Google

Nach dieser Mittheilung des Hrn. Arago fügte Hr. Biot noch Folgendes hinzu:

Hr. Daguerre übergab mir ein Stück jenes blauen Glases, mit welchem er die so eben von Hrn. Arago berichtete, sonderbare Erscheinung beobachtet hat. Wie bei jedem anderen gefärbten Glase, ist dessen Farbe nicht einfach. Es ist nur die Resultante aus der Summe der einfachen Strahlen, die das Licht durchläfst. Um die Elemente dieser Summe für den von mir beabsichtigten Zweck mit genügender Annäherung zu finden, brach ich das Licht einer Kerzenflamme durch ein Flintglas-Prisma von 60°, und stellte in die Bahn des zu meinem Auge gelangenden Spectrums das blaue Glas des Hrn. Daguerre. Beim Studium des durchgelassenen Theils bemerkte ich zuvörderst zwei recht deutliche rothe Bilder der Flamme, getrennt durch einen schwarzen Zwischenraum. Die beiden äufseren rothen Bilder waren also durchgelassen und das mittlere Roth absorbirt. Ueberdiefs schien das brechbarere Roth auch scharf geschieden von dem anstofsenden Gelb, obgleich nicht getrennt durch einen merklichen Zwischenraum, so dafs das Orange, welches einen sehr kleinen Raum einnimmt, gänzlich absorbirt seyn konnte, gleich wie ein sehr kleines Stück des wenigst brechbaren Gelb. Vom Gelb ab gingen alle übrigen Farben sehr reichlich durch, und der Rest des Gelb war sehr bedeutend, wie das Grün.

Ich fand diesen reichlichen Durchgang des Gelb bestätigt, als ich durch dasselbe Prisma das Licht der Flamme brach, welche ein Häufchen, mit Alkohol benetzten Kochsalzes gab. Dieses Licht ist, wie Hr. Talbot entdeckt hat, bei rechter Handhabung des Alkohols, fast einfaches Gelb, dem jedoch immer Grün, Blau und Violett, doch in sehr geringer Menge, beigemischt ist. Das Gesammtlicht dieser Flamme entweder geradezu oder nach prismatischer Zerstreuung, durch das blaue Glas des Hrn. Daguerre betrachtet, geht nun sehr reichlich durch.

Digitized by Google

Endlich bestätigte ich diese Resultate noch durch weifses Wolkenlicht, welches durch eine enge Spalte in ein verfinstertes Zimmer geleitet worden; allein die schlechte Jahreszeit machte diese Probe weniger bequem als die vorher genannten, die überdiefs für sich zu einer ungefähren Berechnung hinreichen.

Um die von dem Glase durchgelassene resultirende Farbe numerisch zu bestimmen, setzte ich voraus, dieselbe enthalte alle Elemente des weifsen Lichts, weniger ein Drittel des Roth, das ganze Orange und ein Fünftel des Gelb, und berechnete die Farbe, welche die durchgelassenen Elemente geben mufsten, nach den Formeln in meinem *Traité de physique, T. III p.* 451, und in den *Mémoires de l'académie, T. II p.* 67 *et T. XIII p,* 59. Die von Newton gegebene experimentelle Regel, auf welcher diese Formeln beruhen, stützt sich auf die innersten Eigenschaften des Lichts, und die Richtigkeit ihrer Anwendung ist gegenwärtig durch so vielseitige und zarte Proben bescheinigt, dafs sie, glaube ich, keinen Zweifel unterliegen kann. Hier ergeben sich nun die veränderlichen Werthe von U und Δ, die aus denselben hervorgehen, und die Charaktere der resultirenden *sichtbaren* (*sensible*) Farbe ausdrücken, folgendermafsen:

$U = 257^\circ\ 52'\ 32''$; $\Delta = 0{,}292783$; $1 - \Delta = 0{,}707017$.

Der Werth von U zeigt für die resultirende Farbe ein Blau an, das der Gränze des Blau und Indigo nahe liegt. Der Werth von Δ sagt, dafs diese Farbe, für *das Auge*, derjenigen gleich komme, die aus directer Mischung von 29 Theilen dieses reinen Blau, genommen aus dem Licht des Spectrums, und 71 Theilen Weifs entstehen würde. Diefs mufs in der That ein sehr schönes Blau geben, wie es auch das ist, was das Auge gewahrt, wenn es durch das Glas das weifse Wolkenlicht betrachtet. Die Wahrnehmung dieses Blau ist also nur ein resultirender Effect, erzeugt im Auge durch die Ge-

sammtheit der vom Glase durchgelassenen Strahlen, unter welchen die rein blauen mit vielen anderen gemischt enthalten sind.

VI. *Ueber die blaue Sonne; von Hrn. Babinet.*

(*Compt. rend. T. VIII p.* 306.)

Bei Gelegenheit der Mittheilung des Hrn. Forbes über die durch Wasserdampf roth scheinende Sonne [1]) erlaube man mir zu bemerken, dafs ich bei meinem Studium der optisch-meteorologischen Erscheinungen keinesweges jene so merkwürdigen falben (*plate*) Farben vernachlässigt habe, welche Mond und Sonne zuweilen ohne Ringe annehmen. Die Erscheinung der rothen Sonne kann einem Mangel an Durchsichtigkeit der Luft, in Folge von Dünsten oder irgend einer anderen Ursache zugeschrieben werden; denn da die Wellenlänge beim Roth weit gröfser ist als beim Blau und Violett, so erlöschen (*périt*) diese zuerst, und die Hindernisse des Durchgangs sind bei ihnen vergleichungsweise weit gröfser als beim Roth. Es verhält sich damit genau so wie bei der sehr schiefen (*très rasante*) Reflexion am blofs matten Glase, welche immer mit Roth anfängt. (Weshalb es mir auch sehr zweifelhaft scheint, dafs die rothbraune Farbe des Rauchtopases von einem Farbstoff herrührt, und nicht von einem Ausschlufs der unteren Farben des Spectrums, erzeugt durch einen Mangel an Durchsichtigkeit der fremden Substanz.)

Eine weit seltenere und seltsamere Erscheinung als die rothe Sonne, ist die *blaue*. Die Sonnenscheibe hat dann eine gut blaue, obwohl mit Weifs gemischte Farbe. Die wissenschaftlichen Werke berichten einige Fälle der

1) S. 349 dieses Bandes. *P.*

Digitized by Google

Art [1]), und ich selbst habe zwei derselben beobachtet. Offenbar mufs sich die gelbe Farbe, obwohl wegen ihrer Analogie mit dem Weifs weit minder merkwürdig, eben so oft darbieten, während das Violett, wegen seiner Schwierigkeit, unvollkommen durchsichtige Mittel zu durchdringen, oft fehlen mufs. Ich leite diese Farben ab von der Interferenz derjenigen Strahlen, die durch Dunstbläschen gegangen sind, mit denen, die blofs Luft durchdrungen haben. Die Erscheinung setzt nur voraus, dafs der durchdrungene Theil jedes Bläschens nicht zu dick sey; diefs ist leicht a priori angenommen. Sie ist durchaus von gleicher Art mit der, welche Hr. Arago in stufenweise abgetrennten (*déchirées par échelons*) Glimmer- oder Gypsblättchen beobachtet hat, wo zwei benachbarte Strahlen, die verschiedene Dicken vom Glimmer oder Gyps durchlaufen haben, interferiren und Farben geben. (Ein Versuch, der, beiläufig gesagt, uns zwei Mal im letzten Jahre von England wieder zugeführt worden.) [2]). Es sind nichts als die bekannten Erscheinungen der *gemischten Platten* oder *gemischten Blättchen* von Young.

Um also die blaue, rothe, gelbe und selbst violette Sonne nachzuahmen, nahm ich (*société philomatique*, 1827) zwei ebene Glasscheiben, getrennt durch eine gemischte Schicht von Wasser und Luft, Oel und Luft, oder Oel und Wasser. Als ich die Gläser einander gehörig näherte, gab ich einer dadurch betrachteten Kerzenflamme nach Belieben eine rothe, blaue oder violette Farbe. Das durch Reflexion an Wasser geschwächte Sonnenbild nimmt dieselben Farben an; allein noch besser und bei directem Hinsehen zeigt sie der Mond. Es scheint mir demnach, dafs der Erklärung und Nachahmung der meteorologischen Erscheinung nichts hinzuzufügen bleibe.

1) Z. B. Annalen, Bd. XXIII S. 443. *P.*

2) Vermuthlich Brewster's Notiz. — S. 481 dieses Bandes. *P.*

Digitized by Google

Allein um die Farben *gemischter Blättchen* nicht zu verlassen, ohne nicht noch einige andere Eigenthümlichkeiten, als ihre sehr gleichförmigen Farben zu erwähnen, mufs ich noch sagen, dafs man rings um die Kerzenflamme das Feld der beiden Gläser mit einer schwächeren Farbe, *complementar* zu der der Flamme, erscheinen sieht, ein Umstand, dessen Ursache Young nicht recht einsah, und ich auch vernachlässigt habe zu untersuchen. Ich mufs auch bemerken, dafs die Farben von den gewöhnlichen der dünnen Blättchen darin abweichen, dafs letztere sowohl in den *durchgelassenen* als in den *reflectirten* Ringen, bei schiefen Incidenzen, nach der Einfallsebene polarisirt sind, wie Hr. Arago in den *Mémoires d'Arcueil* gezeigt, während die Farben gemischter Blättchen, bei schiefem Durchgang, theilweise polarisirt sind, *wie durch Transmission*, d. h. senkrecht gegen die Ebenen des Einfalls, der Zurückwerfung und des Durchgangs, die hier zusammenfallen. Endlich bemerke ich, dafs wenn die beiden Glasplatten auf einander gelegt sind, man leicht dahin gelangt, den gemischten Blättchen die gehörige Dicke zu geben, wenn man die beiden Gläser, mit Hülfe eines mäfsigen Drucks und etwas Wärme, auf einander herumdreht.

Nachschrift. Ich füge noch hinzu, dafs die Farben *gemischter Blättchen* nicht, wie die gewöhnlichen Farbenringe, aus dem Abstande des deutlichen Sehens angeschaut zu werden brauchen; — dafs, da im Allgemeinen die beiden interferirenden Strahlen nicht von gleicher Intensität sind, keine Farbe vollständig zerstört wird, d. h. alle Farben mehr oder weniger mit Weifs gemischt sind; endlich dafs bei den reflectirten Ringen der gemischten Blättchen die Mitte *weifs* ist, dem entgegen, was man, wegen bekannten Verlustes einer halben Welle, bei den gewöhnlichen Ringen beobachtet.

VII. *Ueber ein neues Heber-Barometer; vom Mechanikus M. Meyerstein in Göttingen.*

Die Aufgabe, den Höhen-Unterschied der beiden Quecksilber-Oberflächen mit möglichster Genauigkeit zu messen, glaube ich durch folgende Einrichtung gelöst zu haben.

Die Beugung der Röhre ist so, dafs der kurze Schenkel *A* mit dem langen *B* in eine gerade Linie fällt. Auf den unteren Schenkel sowohl als auf den oberen ist mit dem Diamant ein Strich gezogen, und der Abstand beider Striche mikroskopisch gemessen. (Bei meinem Barometer beträgt die Differenz 650^{mm}.) Auf einem jeden dieser Schenkel läfst sich ein Messingrohr von 100^{mm} Länge verschieben, welches nach vorn durchschlitzt und facettirt ist. Taf. V Fig. 3 *a* und *b*. Die Facette dieser Messingröhre ist in halbe Millimeter, und zwar *à bout* getheilt. Der Gebrauch des Instrumentes ist nun wohl einleuchtend. Sobald nämlich das Barometer vertical hängt, schiebt man die Röhre *a* auf den langen Schenkel, so dafs der höchste Punkt der Quecksilberfläche in derselben Ebene liegt, welche durch den vorderen Rand der Messingröhre nach derselben gelegt werden kann. — Ein Gleiches findet mit der unteren Röhre *b* statt. Man braucht jetzt nur nachzusehen, welcher Strich der Theilung auf der Messingröhre mit dem auf beiden Schenkeln der Glasröhre gezogenen am nächsten zusammenfällt, alsdann findet sich der wahre Abstand beider Oberflächen, indem man diese Theile zu der gegebenen Länge (650^{mm}) addirt oder davon abzieht.

Um dieses Instrument für Reisen einzurichten, fand ich nichts weiter nöthig, als einen Verschlufs anzubringen, der auch bei verschiedenen Temperaturen zuverläs-

Digitized by Google

sig ist. Ich habe hierüber viele Versuche gemacht und der von nachstehender Beschreibung zeigte sich sehr zweckmäfsig.

Auf den kurzen Schenkel, Taf. V Fig. 4 ist eine Stahlhülse *c* gekittet, welche bis zur Hälfte mit Schraubenhängen versehen ist. Hierüber schraubt sich eine zweite Hülse *D*. Im Innern von *D* ist ein beweglicher Boden *d*, welcher vermittelst der zwei Schrauben *mm* in den länglichen Löchern *n* (wie Fig. 3 zeigt), seine Führung hat. Zwischen dem Deckel der Hülse *D* und dem beweglichen Boden *d* ist eine Spirale. Will man nun das Barometer verschliefsen, so läfst man, wie gewöhnlich, das Quecksilber gegen die obere Kuppe des Rohres treten, und schiebt, nachdem man die Hülse *D* abgeschraubt hat, den Embolus in den kurzen Schenkel bis er gegen die Quecksilberfläche drückt. Die Embolusstange mufs nun so lang seyn, dafs wenn die Hülse *D* wieder auf *C* geschraubt wird, diese den Boden *d* berührt. Schraubt man nun *D* noch tiefer, so wird *d* hinaufgetrieben und die Spirale erhält eine Spannung. Es hängt demnach von der Stärke der Feder ab, um den Embolus herabsteigen oder hinaufsteigen zu lassen, sobald die Temperatur des Quecksilbers sich ändert.

Ich habe dieses Barometer mit einem so zierlichen Kasten, wie nur möglich war, damit der Transport dem Reisenden Bequemlichkeit gewährt, versehen und im Innern des Kastens eine Glashülse, mit Quecksilber gefüllt, befestigt, in welche ein Thermometer taucht, um die Temperatur des Quecksilbers zu kennen, welche von der des Quecksilbers in der Barometerröhre wohl nicht verschieden ist.

Göttingen, im März 1839.

Digitized by Google

VIII. *Ueber die Berechnung der Resultate eudiometrischer Analysen.*

Gemenge von Gasen, unter denen brennbare, namentlich kohlen- und wasserstoffhaltige, enthalten sind, pflegt man gewöhnlich auf die Weise zu analysiren, dafs man ein gemessenes Volum derselben zunächst durch Kali von seinem etwanigen Kohlensäuregehalt befreit, dann mit einem Ueberschufs von Sauerstoff verpufft, das Verschwundene als gebildeten und verdichteten Wasserdampf ansieht, hierauf die erzeugte Kohlensäure durch Kali entfernt, und nun den rückständigen Sauerstoff entweder mit Phosphor behandelt oder mit Wasserstoff verpufft. Was dann allein, oder mit dem überschüssigen Wasserstoff gemengt, zurückbleibt, ist Stickgas, welches, vereint mit der vor den beiden Verpuffungen absorbirten Kohlensäure, vom Gasgemenge abgezogen, das Gesammtvolum der brennbaren Gase giebt.

Zur Bestimmung der Bestandtheile des brennbaren Gasgemenges hat man dann, wenn die nöthigen Messungen gemacht sind, folgende vier Data:

m = das Gesammtvolum der brennbaren Gase
s = - - des verzehrten Sauerstoffs
k = - - der erzeugten Kohlensäure
w = - - des gebildeten Wasserdampfs.

Wenn man sich darauf beschränken wollte, den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in dem brennbaren Theil des Gasgemenges zu ermitteln, so würden offenbar diese Data vollkommen dazu ausreichen. Denn aus dem Volum der Kohlensäure und des Wasserdampfs liefse sich das Gewicht derselben berechnen, und aus diesem wiederum das Gewicht des darin enthaltenen Kohlen-, Wasser- und Sauerstoffs. Zöge man dann

Digitized by Google

von letzterem noch das Gewicht des verzehrten Sauerstoffs ab, so wäre die Aufgabe gelöst. Die Bestimmung käme im Grunde ganz auf eine gewöhnliche organische Analyse zurück, und würde auch wohl experimentell am sichersten auf dieselbe Weise wie diese auszuführen seyn.

Allein in der Regel verlangt man bei einer eudiometrischen Analyse zu wissen, was für Gase und welche Volume von ihnen in dem brennbaren Theile des Gemenges enthalten sind. Durch diese Forderung fällt die Aufgabe ganz in die Kategorie derjenigen, welche wir anderswo unter dem Namen der *indirecten Analyse* erläutert haben.

Auf dem ersten Blick könnte es scheinen, als sey diese Aufgabe mit Hülfe jener vier Data unter allen Umständen mit voller Sicherheit zu lösen. Denn nennt man a, b, c, d ... die unbekannten Volume der Gase; α, β, γ, δ ... das, was respective Ein Volum von jedem an Sauerstoff verzehrt; α', β', γ', δ' ... die von Einem Volum eines jeden erzeugte Kohlensäure; und α'', β'', γ'', δ'' ... den von Einem Volum eines jeden erzeugten Wasserdampf, so kann man offenbar die vier Gleichungen bilden:

$$\left.\begin{aligned} a+b+c+d+d\,.\,. &= m \\ \alpha a+\beta b+\gamma c+\delta d+\,.\,. &= s \\ \alpha' a+\beta' b+\gamma' c+\delta' d+\,.\,. &= k \\ \alpha'' a+\beta'' b+\gamma'' c+\delta'' d+\,.\,. &= w \end{aligned}\right\} \quad \ldots (A)$$

Kennt man die *Natur* der Gase, von welcher die Gröfsen α, β .., α', β' .., α'', β'' .. abhängen, und ist die Anzahl der Gase nicht gröfser als *vier*, so ist freilich gewifs, dafs man die *Volume* derselben durch die vorstehenden Gleichungen immer genau bestimmen kann. Allein in der Regel weifs man nicht oder doch nicht zuverlässig, mit was für Gasen man es zu thun habe, sondern will, mit der *Quantität*, die *Qualität* der Gase durch die eudiometrische Analyse erst ermitteln. Das kann aber durch diese Analyse allein auf eine *rationelle*

Digitized by Google

Weise nicht geschehen. Das Einzige, was sich thun läfst, wenn man nicht auf andere Weise die Natur der Gase ermitteln kann, besteht darin: dafs man *probirt*, dafs man nach Wahrscheinlichkeit diese oder jene Gase in dem Gemenge voraussetzt, die denselben entsprechenden Werthe der Gröfsen α, β . . , α', β' . . , α'', β'' . . in den Gleichungen (A) substituirt, und darnach die Werthe von a, b, c, d berechnet. Fände man *negative* Werthe für die eine oder andere dieser Gröfsen, so wäre allerdings damit sogleich die Unrichtigkeit der gemachten Voraussetzung dargethan; allein, wenn man auch lauter *positive* Werthe erhielte, wäre diefs für sich allein noch kein *Beweis*, dafs man die Gase richtig errathen hätte; denn es könnte sehr wohl seyn, dafs eine andere Voraussetzung ebenfalls positive Werthe lieferte, und dann würde unentschieden bleiben, welche der beiden Annahmen der Wahrheit entspräche.

In der Praxis freilich hat man für gewöhnlich nur unter einer kleinen Zahl von Gasen zu wählen, und daher möchte wohl nur selten ein solcher zweifelhafter Fall vorkommen, sobald die Analyse ganz genaue Resultate lieferte; allein gerade diese Gattung von Analysen ist bedeutenden Fehlern ausgesetzt, und deshalb dürfte es immer rathsam seyn, sich zu versichern, dafs nicht mehr als Eine Combination von möglicherweise vorhandenen Gasen lauter positive Werthe für a, b, c, d gäbe. Besonders leicht könnte, bei aller Genauigkeit der Analyse, das Resultat zweifelhaft werden, wenn man die Gröfsen m, s, k, w nicht sämmtlich, sondern z. B. nur *drei* von ihnen, bestimmt hätte, weil man andererseits wufste, dafs in dem Gemenge nur *drei* Gase enthalten seyn konnten.

Einige Beispiele mögen diefs erläutern. Die Gase, mit denen man es meistentheils zu thun hat, sind: Wasserstoff (H), Kohlenoxyd (C_2O_2), Sumpfgas (H_2C_2) und ölbildendes Gas (H_2C); sie geben bei der Verbrennung Kohlensäure (C_2O) und Wasserdampf (HO_2).

Aus-

Digitized by Google

Ausgedrückt in diesen Symbolen, die respective Ein Volum der betreffenden Gase und die Volume der darin enthaltenen Bestandtheile vorstellen, hat man dann Folgendes:

$$\begin{array}{llll} \mathrm{H} & \text{braucht } \tfrac{1}{2}\mathrm{O} & \text{giebt} & \mathrm{HO}_{\frac{1}{2}} \\ \mathrm{C}_{\frac{1}{2}}\mathrm{O}_{\frac{1}{2}} & \text{- } \tfrac{1}{2}\mathrm{O} & \text{- } & \mathrm{C}_{\frac{1}{2}}\mathrm{O} \\ \mathrm{H}_2\mathrm{C}_{\frac{1}{2}} & \text{- } 2\mathrm{O} & \text{- } & \mathrm{C}_{\frac{1}{2}}\mathrm{O}+2\mathrm{HO}_{\frac{1}{2}} \\ \mathrm{H}_2\mathrm{C} & \text{- } 3\mathrm{O} & \text{- } & 2\mathrm{C}_{\frac{1}{2}}\mathrm{O}+2\mathrm{HO}_{\frac{1}{2}}. \end{array}$$

Bezeichnet man die unbekannten Volume der vier brennbaren Gase wie zuvor respective durch a, b, c, d, so gehen die allgemeinen Gleichungen (A) in folgende über:

$$\left.\begin{array}{r} a+b+c+d=m \\ \frac{1}{2}a+\frac{1}{2}b+2c+3d=s \\ b+c+2d=k \\ a+2c+2d=w \end{array}\right\} \quad (B) \ldots [1])$$

Und daraus ergeben sich:

$$a=+2m+4s-4k-3w \ldots\ldots (1)$$
$$b=-2s+2k+w \ldots\ldots (2)$$
$$c=-2m-6s+5k+5w \ldots\ldots (3)$$
$$d=+m+4s-3k-3w \ldots\ldots (4)$$

Ist z. B.

$$m=11\ ;\ s=20\ ;\ k=13\ ;\ w=16,$$

so ergiebt sich:

$$a=2\ ;\ b=2\ ;\ c=3\ ;\ d=4.$$

Wenn *vier* brennbare Gase vorhanden sind, so findet zwischen m, s, k, w keine Relation statt; sind aber der Gase nur drei da, fehlt z. B. das *ölbildende Gas*, so ist $d=0$, d. h.:

$$m+4s-3k-3w=0 \ldots\ldots (5)$$

1) Für andere als die eben gewählten Gase würden natürlich die Coëfficienten von a, b, c, d auch andere Werthe bekommen. Wäre z. B. *Sauerstoff* darunter, was in Folge einer Beimengung von atmosphärischer Luft gar leicht der Fall seyn könnte, und würde sein unbekanntes Volum mit a bezeichnet, so müfste $a=-1$; $a'=0$, $a''=0$ genommen werden.

Digitized by Google

und diese Gleichung drückt die Relation aus, welche dann zwischen m, s, k, w stattfinden mufs.

In diesem Fall, wenn nämlich das *ölbildende Gas* fehlt, kann mittelst Gleichung (5) eine der Gröfsen m, s, k, w aus den Gleichungen (1. 2. 3) eliminirt werden. Geschieht diese Elimination mit w, d. h. dem Volum des erzeugten Wasserdampfs, so hat man:

$$a = m - k \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$
$$b = k - \tfrac{1}{3}(2s - m) \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$
$$c = +\tfrac{1}{3}(2s - m) \quad \ldots\ldots\ldots (8)$$

Gleichungen, welche die gesuchten Gröfsen blofs durch das Gesammtvolum m der Gase, durch den verbrauchten Sauerstoff s und die erzeugte Kohlensäure k ausdrücken, also anwendbar sind, wenn w nicht experimentell bestimmt worden wäre [1]).

Hätte man in demselben Fall, der Abwesenheit des *ölbildenden Gases* nämlich, den Sauerstoffverbrauch s nicht bestimmt, so würde man mittelst der Gleichung (5) aus den Gleichungen (1. 2. 3) die Gröfse s zu eliminiren haben, und sonach erhalten:

$$a = m - k$$
$$b = \tfrac{1}{2}k + \tfrac{1}{2}(m - w)$$
$$c = \tfrac{1}{2}k - \tfrac{1}{2}(m - w)$$

1) Im Allgemeinen genommen; wüfste man bestimmt, dafs man es nur mit drei Gasen zu thun hätte, so brauchte man auch von vorn herein nur *drei* der Gleichungen (A) zu bilden. Hätte man indefs die Gröfsen m, s, k, w alle vier experimentell bestimmt, und wünschte die alsdann nothwendig zwischen denselben stattfindende Relation kennen zu lernen, so würde man dahin gelangen, wenn man noch ein *viertes* Gas, ein ganz *willkührliches* und selbst *fingirtes*, in dem Gemenge annähme; so dafs, wenn man dessen Volum mit d bezeichnete, die Coëfficienten δ, δ', δ'' ganz beliebige Werthe haben könnten. Man würde dann vier Gleichungen erhalten. Entwickelte man nun daraus die Werthe von a, b, c, d und setzte $d = 0$, so würde man dadurch die Bedingungsgleichung zwischen m, s, k, w bekommen, welche entweder zur Controle der Analyse, oder zur Elimination irgend einer der Gröfsen m, s, k, w aus den Ausdrücken für a, b, c dienen könnte.

Digitized by Google

Fehlte das *Sumpfgas*, so wäre $c=0$ oder:

$$-2m-6s+5k+5w=0 \quad \ldots\ldots (9)$$

und wenn man mittelst dieser Bedingungsgleichung die Gröfse w eliminirte, hätte man:

$$a=m-k+\tfrac{1}{5}(2s-m) \quad \ldots\ldots (10)$$
$$b=\quad k-\tfrac{2}{5}(2s-m) \quad \ldots\ldots (11)$$
$$d=\quad +\tfrac{1}{5}(2s-m) \quad \ldots\ldots (12)$$

Fehlte das *Kohlenoxydgas*, so fände man, durch Annullirung von (2) und Elimination von w:

$$a=\quad 2m-2s+2k$$
$$c=-2m+4s-5k$$
$$d=\quad m-2s+3k$$

Fehlte endlich das *Wasserstoffgas*, so ergäbe sich auf analogem Wege:

$$b=\tfrac{1}{3}(2m-2s+2k)$$
$$c=\tfrac{1}{3}(4m+2s-5k)$$
$$d=\tfrac{1}{3}(-3m+3k).$$

Auf ähnliche Weise würde man, wenn zwei der vier Gase fehlten, die Volume der übrigen blofs durch zwei der Gröfsen m, s, k, w ausdrücken können.

Fehlten z. B. *Sumpfgas* und *ölbildendes Gas* zugleich, so würden sich die Gleichungen (3) und (4) annulliren, und wenn man damit die Gröfsen s und w aus den Gleichungen (1) und (2) eliminirte, bekäme man:

$$a=m-k$$
$$b=k.$$

Aus Vorstehendem erhellt, dafs man *drei* von den vier, als Beispiel gewählten Gasen, ganz füglich durch drei der Gröfsen m, s, k, w, z. B. blofs durch m, s, k, ihrem Volume nach bestimmen könnte, vorausgesetzt, dafs man wüfste, was für drei jener vier Gase vorhanden wären. Wenn das nicht der Fall wäre, könnte eine übrigens vollkommen richtige Analyse zu ganz unrichtigen Resultaten führen.

Digitized by Google

Gesetzt man habe w oder den Wasserdampf nicht bestimmt, sondern nur die drei anderen Gröfsen, und zwar:

$$m=12 \; ; \; s=13{,}5 \; ; \; k=8.$$

Hiemit geben die Gleichungen (6) (7) (8):

Wasserstoff	$a=4$
Kohlenoxyd	$b=3$
Sumpfgas	$c=5.$

Dagegen erhält man aus den Gleichungen (10) (11) (12):

Wasserstoff	$a=7$
Kohlenoxyd	$b=2$
Oelbildendes Gas	$d=3.$

Beide Resultate genügen den Zahlenwerthen von m, s, k, geben für das Gesammtvolum der brennbaren Gase 12, für den verbrauchten Sauerstoff 13,5 und für die erzeugte Kohlensäure 8, wie man sich leicht durch eine Probe überzeugen kann. Es bleibt also ganz unentschieden, welches Resultat das richtige sey.

Hätte man auch den Wasserdampf w bestimmt, so würde die Zweifelhaftigkeit sogleich entschieden seyn; denn man würde gefunden haben

im ersten Fall $w=14$, im zweiten $w=13.$

Mit dem ersten dieser Werthe annullirt sich die Gleichung (5), mit dem zweiten die Gleichung (9). Die Annullirung der ersten Gleichung beweist aber die Abwesenheit des *ölbildenden Gases*, die der letzten die Abwesenheit des *Sumpfgases*. Wenn man also den gefundenen Werth von w successiv in die Gleichungen (5) und (9) setzte, so würde sich sogleich durch Annullirung der ersten oder zweiten zeigen, ob das erste oder zweite der blofs mit m, s, k gefundenen Resultate das richtige war.

Im vorstehenden Beispiel wurde die Zweifelhaftigkeit blofs durch die Kenntnifs von w gehoben. Man darf aber nicht glauben, dafs diefs immer der Fall seyn werde. Selbst wenn man der Anwesenheit von nur drei

Digitized by Google

Gasen vollkommen sicher wäre, und die Gröfsen *m*, *s*, *k*, *w* alle vier bestimmt hätte, was immer gut seyn möchte, würde man doch, *allgemein gesprochen*, durch das Resultat der Analyse allein keine absolute Gewifsheit erhalten, dafs die vorausgesetzten Gase auch wirklich in dem zerlegten Gemenge vorhanden waren. *P.*

IX. *Ueber das Verhalten einiger Silbersalze im Wasserstoffgas.*

(Aus einem Briefe des Prof. Wöhler an den Herausgeber.)

— Bei einigen Untersuchungen über die eigentliche Zusammensetzungsweise der Honigsteinsäure, machte ich die Beobachtung, dafs das Silbersalz dieser Säure, bei 100° der Einwirkung von reinem Wasserstoffgas ausgesetzt, seine weifse Farbe sehr rasch in eine schwarze umänderte, und nachher mit einer intensiv rothgelben Farbe in Wasser löslich war. Es wurde hierbei etwas Wasser gebildet, und das Salz erlitt einen Gewichtsverlust, der dem halben Sauerstoffgehalt des Oxyds entsprach. Die braune Auflösung des veränderten Salzes war stark sauer, und setzte nach kurzer Zeit einen Spiegel von metallischem Silber ab, indem sie sich entfärbte und hierauf das gewöhnliche farblose Silbersalz in der freien Säure aufgelöst enthielt.

Dieses Verhalten deutete mit grofser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dafs bei der Einwirkung von Wasserstoffgas auf das Silberoxydsalz dieses zu einem Oxydulsalz reducirt worden sey, eine Vermuthung, die ich bei Untersuchung des Verhaltens noch anderer Silbersalze vollkommen bestätigt fand, und wodurch also die Existenz eines *Silberoxyduls*, $=\dot{A}g$, mit Bestimmtheit nachgewiesen worden ist. Die meisten Silbersalze, nament-

lich die mit organischen Säuren, scheinen sich ähnlich zu verhalten, und die Kenntnifs dieses Umstandes könnte vielleicht auch in manchen Fällen bei Bestimmung des Wasserverlustes, den organische Substanzen in Verbindung mit Silberoxyd erleiden, in Betracht kommen.

Unter den übrigen Silbersalzen, die ich auf diese Weise näher untersucht habe, zeigte sich die Veränderung am deutlichsten beim *citronensauren* Silberoxyd. Bei 100° einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas ausgesetzt, wird es sehr rasch durch seine ganze Masse hindurch dunkelbraun. Die Wirkung fängt, wie auch beim honigsteinsauren Salz, selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur an. Es ist nun ein Gemenge von citronensaurem Oxydulsalz und freier Citronensäure. Von 2 Atomgewichten Oxydsalz geht die Hälfte des Sauerstoffs vom Silberoxyd als Wasser weg, es bildet sich Ag^2O, welches mit der einen Hälfte der Säure verbunden bleibt, während die andere frei wird. Wasser zieht die freie Säure aus, und sobald diese grofsentheils entfernt ist, fängt das Oxydulsalz an sich mit tiefer Portweinfarbe in dem reinen Wasser aufzulösen. In trocknem Zustande ist dieses Salz ein schwarzbraunes Pulver. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter viel schwächerer Verpuffung als das weifse Oxydsalz. Es hinterläfst dabei 76 Procent metallisches Silber, was die Menge ist, die nach der Formel $AgC^4H^4O^4$ zurückbleiben mufs.

Wird die rothe Auflösung des Oxydulsalzes gekocht, so wird sie unter schwacher Gasentwicklung allmälig zersetzt, sie nimmt eine eigenthümliche, gelblichgrüne und blauschillernde Farbe an, setzt später metallisches Silber ab und wird farblos. In Ammoniak löst sich das braune Oxydulsalz mit einer ebenfalls sehr intensiven rothgelben Farbe auf. Beim Erhitzen erleidet die Auflösung eine ähnliche Zersetzung wie die vorhergehende. Zuweilen bekleiden sich dabei die Wände des Gefäfses mit einem glänzenden, fast vollkommen goldfarbenen, me-

Digitized by Google

tallischen Ueberzuge, der, wie fein vertheiltes Gold, mit schön grüner Farbe durchscheinend ist. Beim Erhitzen wird diese Substanz in weifses metallisches Silber verwandelt.

Aus der rothen Auflösung des Silberoxydulsalzes fällt Kali, unter Entfärbung derselben, ein vollkommen schwarzes, schweres Pulver. Man erhält es auch durch unmittelbare Zersetzung des trocknen Salzes mit Kalilösung. Es bleibt nach dem Trocknen schwarz, nimmt durch Druck vollkommen dunkeln Metallglanz an, und wird beim Erhitzen, unter Entwicklung von Sauerstoffgas, zu weifsem Silber. Die bestimmte schwarze Farbe scheint dafür zu sprechen, dafs es das reine Silberoxydul ist. Indessen ist es eigentlich nur die bestimmte schwarze Farbe, die dafür spricht; denn seinem Verhalten nach könnte es eben so gut ein in dem Abscheidungsmoment aus dem Oxydul entstandenes inniges Gemenge von Silberoxyd und metallischem Silber seyn. Mit Säuren zerfällt es sogleich in Metall und Oxydsalz; eben so mit Ammoniak. Von Chlorwasserstoffsäure wird es in eine braune Substanz verwandelt, die entweder das dem Oxydul proportionale Chlorür, oder ebenfalls nur ein Gemenge von Silber und gewöhnlichem Chlorsilber ist. Man erhält sie auch, als einen braunen, käsigen, sich rasch ansammelnden Niederschlag, durch Fällung der rothen Auflösung des citronensauren Oxydulsalzes mit Salzsäure. Durch Druck nimmt sie Metallglanz an. Bis zu der Temperatur erhitzt, wobei Chlorsilber schmilzt, sintert sie nur zusammen, wird gelb, und ist jedenfalls alsdann ein Gemenge von Silber mit gewöhnlichem Chlorsilber geworden. Mit Ammoniak, und selbst mit einer concentrirten Salmiaklösung, zerfällt das braune Chlorür sogleich in sich auflösendes Chlorsilber und in zurückbleibendes Metall.

Oxalsaures Silberoxyd, bei 100° der Einwirkung von Wasserstoffgas ausgesetzt, wird hell bräunlich gelb;

Digitized by Google

aber die Zersetzung scheint bei dieser Temperatur nur partiell zu bleiben. Bei 140° wurde es braun, gleich darauf aber entstand eine sehr heftige Explosion. *Bernsteinsaures Silberoxyd* wurde bei 100° in Wasserstoffgas citrongelb. Bei etwas höherer Temperatur sublimirte die Hälfte der Bernsteinsäure davon ab. Das so gebildete bernsteinsaure Silberoxydul ist in Wasser unlöslich. *Reines Silberoxyd* wird in Wasserstoffgas genau bei 100° zu Metall reducirt.

X. *Ueber die Schwärzung des salpetersauren Silberoxyds durch Licht.*

Auf der letzten Versammlung britischer Naturforscher, zu New-Castle, theilte Hr. Scanlan folgende Erfahrung mit. Er nahm zwei Stangen von ganz reinem gegossenem salpetersaurem Silberoxyd, so wie sie unmittelbar aus der Form gekommen waren, wickelte die eine in Papier, und brachte die andere, mittelst eines Glasstabes, in eine Glasröhre, die er darauf vor dem Löthrohr vorsichtig zuschmolz, so dafs durchaus keine Berührung mit organischen Substanzen stattfand. Nach drei Tagen wickelte er die erste Stange aus dem Papier, und schlofs sie ebenfalls hermetisch in eine Glasröhre. Darauf legte er beide Röhren im Sonnenschein. Die mit Papier in Berührung gewesene Stange schwärzte sich schon nach einer halben Stunde, die andere aber war noch nach sechs Wochen vollkommen weifs [1]). Hieraus erhellt, dafs salpetersaures Silberoxyd, bei gänzlichem Ausschlufs organischer Substanzen (die immer, wie Schwefelwasserstoff zuweilen, in der Luft vorhanden sind) vom Licht nicht geschwärzt wird. (*Athenaeum*, *No.* 565 *p.* 597.)

1) Ich selbst sah sie bei Hrn. Scanlan. *P.*

XI. *Ueber Phosphorwasserstoff;* *von Heinrich Rose.*

Leverrier [1]) hat vor einigen Jahren mehrere Versuche über die beiden Modificationen des Phosphorwasserstoffgases, des selbstentzündlichen und des nicht selbstentzündlichen, bekannt gemacht, durch welche er zu zeigen gesucht hat, dafs das selbstentzündliche Gas mit einer geringen Menge eines Phosphorwasserstoffgases gemengt sey, das, weniger Wasserstoff enthaltend, aus einem Atom Phosphor und zwei Atomen Wasserstoff besteht. Dieses Gas, von welchem das gewöhnliche selbstentzündliche Gas ungefähr $\frac{1}{15}$ seines Volumens enthalten soll, hat er weder isolirt dargestellt, noch seine Zusammensetzung durch Versuche bestimmt; er nimmt indessen an, dafs es an der Luft sich von selbst entzünde, und dafs die Selbstentzündlichkeit des gewöhnlichen Gases durch die Gegenwart dieser hypothetischen Gasart bedingt würde. Durch den Einfluſs des Lichtes wird nach ihm dieses Gas in festes Phosphorhydrür (aus einem Atom Phosphor und einem Atom Wasserstoff bestehend) und in gewöhnliches Phosphorwasserstoffgas zersetzt. Die einzigen Versuche, welche ihn zur Annahme dieser hypothetischen Substanz berechtigen, sind die, dafs er bei der Analyse des gewöhnlichen selbstentzündlichen Gases eine sehr geringe Menge Phosphor mehr erhalten hat, als die Zusammensetzung, aus der Formel P + 3H berechnet, angiebt.

Leverrier scheint bei der Ausarbeitung seiner Abhandlung und bei Aufstellung seiner, durch fast keine Versuche unterstützten, gewagten Hypothesen ganz unbekannt mit den mannigfaltigen Versuchen gewesen zu

1) *Annales de chimie et de physique*, *T. LX p.* 174.

seyn, die vor ihm mehrere Chemiker angestellt haben, um die Ursach der Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases aufzufinden. Namentlich scheint er die interessante Arbeit von Graham [1]) nicht gekannt zu haben, welche längere Zeit vor der seinigen erschienen ist. Auch hinsichtlich des festen Phosphorhydrürs, scheint Hrn. Leverrier die Untersuchung des Hrn. Magnus [2]) unbekannt gewesen zu seyn, der dasselbe durch Zersetzung des Phosphorkaliums vermittelst Wasser dargestellt hat.

Bei den mannigfaltigen Untersuchungen, welche ich mit dem selbstentzündlichen Gase anstellte, leitete ich dasselbe, um es von beigemengten Phosphordämpfen zu reinigen, und um es zugleich vollständig zu trocknen, zuerst durch eine tubulirte Vorlage, die Chlorcalcium enthielt, und darauf durch eine 4 bis 5 Fufs lange Röhre, die ebenfalls mit Chlorcalcium angefüllt war [3]). Wenn nur eine geringe Hitze bei der Bereitung des Gases angewandt wurde, so setzten sich die Phosphordämpfe, welche dem Gase und den Wasserdämpfen folgen, nur, wie ich diefs schon früher bemerkte [4]), auf das Chlorcalcium der Vorlage, und auf die Chlorcalciumstücke in dem vorderen Ende der Röhre ab, nie aber auf die Stücke in dem Theil der Röhre, welcher von dem Entwicklungsgefäfse am entferntesten war. Das auf diese Weise getrocknete Gas war vollkommen frei von Phosphordämpfen, und konnte, wenn durch vorsichtige Entwicklung des Gases keine Detonation in der Röhre

1) *Philosoph. Magazine, T. V p.* 401.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XVII S. 527.

3) Die Vorsichtsmafsregeln, welche man bei Bereitung des Phosphorwasserstoffgases aus Kalilösung und Phosphor anzuwenden hat, besonders wenn man dasselbe durch zusammengesetzte Apparate leiten will, habe ich in diesen Annalen, Bd. XXXII S. 470, beschrieben.

4) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIV S. 123.

Digitized by Google

stattgefunden hatte, im Dunkeln, im Tageslichte und im Sonnenlichte, so lange wie man wollte, aufbewahrt werden, ohne Phosphor oder Phosphorhydrür abzusetzen.

Nur mit einem auf diese Weise gereinigten Phosphorwasserstoffgase habe ich die Versuche angestellt, welche ich früher beschrieben habe. Es ist möglich, ja sogar wahrscheinlich, dafs der Phosphor, welcher sich auf die Chlorcalciumstücke der Vorlage und des vorderen Theils der Röhre absetzt, Wasserstoff enthalten kann, und Phosphorhydrür sey. Ich habe ihn nie darauf untersucht, weil man ihn in zu kleiner Menge erhält. Aber nie folgt dieser Phosphor dem Gase, wenn es auf die beschriebene Weise gereinigt wird.

Schon vor längerer Zeit nahm man an, dafs das selbstentzündliche Gas durch's Stehen und besonders durch Einwirkung des Sonnenlichts einen Theil seines Phosphors verlöre, und sich in nicht selbstentzündliches Gas verwandele, von welchem man früher glaubte, dafs es weniger Phosphor als das selbstentzündliche Gas enthielte. Ich habe indessen früher bei mehreren Gelegenheiten bemerkt, dafs ein auf die oben angeführte Weise gereinigtes Gas nie Phosphor absetzt. Nach dem Erscheinen der Abhandlung von Leverrier indessen stellte ich darüber noch einige Versuche an. Ich entwickelte Phosphorwasserstoffgas durch Behandlung von Kalilösung mit Phosphor, so wie durch's Erhitzen der phosphorichten Säure. Beide Modificationen des Phosphorwasserstoffgases wurden auf dieselbe Weise durch Chlorcalcium getrocknet und gereinigt, und theils über Quecksilber, theils über ausgekochtem Wasser in mehreren Flaschen aus weifsem Glase aufgefangen, die mit fest eingeriebenen Stöpseln und zur Sicherheit noch mit einem Kitte vollkommen verschlossen wurden. Mehrere der Flaschen enthielten noch einen Theil der Flüssigkeit, über welcher das Gas aufgefangen worden war. Ein Theil der Flaschen wurde an einem dunkeln Orte

Digitized by Google

allmählig, so wurde Thal schnell seine Heimath. Er wurde Bürger und Mitglied des Rathes, und als solches Vorsteher des Armenwesens. Er hatte sich in Thal ein Haus gekauft, und lebte mit seiner Familie ganz als Bürger. Als er nun seine Pension auf den Fuß eines Gehaltes setzte, so wurde ihm dieß nicht gestattet, weil er nicht mehr Professor sey. Er bat also um Entlassung, und erhielt sie auf Ostern 1806. Er hatte nun seine Pension auf 1000 Gulden gesetzt, und sie wurde ihm auch bewilligt.

Er hatte sich in Thal ein Haus gekauft, und lebte mit seiner Familie ganz als Bürger. Als er nun seine Pension auf den Fuß eines Gehaltes setzte, so wurde ihm dieß nicht gestattet, weil er nicht mehr Professor sey. Er bat also um Entlassung, und erhielt sie auf Ostern 1806. Er hatte nun seine Pension auf 1000 Gulden gesetzt, und sie wurde ihm auch bewilligt.

Er hatte sich in Thal ein Haus gekauft, und lebte mit seiner Familie ganz als Bürger. Als er nun seine Pension auf den Fuß eines Gehaltes setzte, so wurde ihm dieß nicht gestattet, weil er nicht mehr Professor sey. Er bat also um Entlassung, und erhielt sie auf Ostern 1806. Er hatte nun seine Pension auf 1000 Gulden gesetzt, und sie wurde ihm auch bewilligt.

dafs aus der analogen Zusammensetzung desselben mit der des Salmiaks, und aus dem Grunde, dafs beide in Würfeln krystallisiren, ein Isomorphismus des Phosphorwasserstoffs und des Ammoniaks abgeleitet werden könnte, obgleich nur mit einer gewissen Unsicherheit, da die Krystallformen des regulären Krystallisationssystems von den verschiedenartigsten Körpern angenommen werden können [1]).

Als ich meine Versuche über das Phosphorwasserstoffgas im Anfange des Jahres 1832 bekannt machte, nahm ich an, dafs dasselbe aus $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff, zu 1 Vol. condensirt, bestände, da allgemein die specifischen Gewichte der elementaren Gase und Dämpfe den Atomgewichten derselben proportional angenommen wurden. Kurze Zeit darauf indessen machte Dumas seine Wägungen des Phosphordampfs bekannt, aus denen sich ergab, dafs das, was man beim Phosphor einen Atom nennt, $\frac{1}{2}$ Volum des Dampfes entspricht [2]). Nach dieser Zeit mufste man im Phosphorwasserstoff $\frac{1}{4}$ Vol. Phosphordampf und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas, beide zu 1 Vol. condensirt, annehmen, wenn man nicht die gewagte Ansicht aufstellen will, die sich übrigens durch nichts beweisen läfst, dafs der Phosphordampf im Phosphorwasserstoffgas noch einmal so leicht wäre, als im reinen Zustande.

Wenn indessen $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas im Phosphorwasserstoffgas mit $\frac{1}{4}$ Vol. Phosphordampf, im Ammoniak hingegen mit $\frac{1}{2}$ Vol. Stickstoffgas verbunden, und daher auch die Verdichtungsverhältnisse beider Gase nicht die nämlichen sind, so ist es nicht wahrscheinlich, dafs sie in ihren festen krystallisirbaren Verbindungen isomorph sind.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIV S. 156.

2) Ebendaselbst, Bd. XXV S. 396.

Digitized by Google

Man erhält gewöhnlich die Krystalle des Phosphorwasserstoff-Jodwasserstoffs von nicht bedeutender Gröfse, und deshalb hat man sie immer für Würfel gehalten. Ich hatte indessen vor länger als 8 Jahren eine Quantität dieses Körpers bereitet, und denselben in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrt. Ich hatte durch die Flamme einer Spirituslampe öfters den Körper von einer Stelle der Glasröhre zur andern getrieben, und an der einen möglichst concentrirt, darauf sehr lange Zeit stehen lassen. Durch locale Umstände begünstigt, hatten sich nach langer Zeit Krystalle des Körpers von ausgezeichneter Schönheit angesetzt, die vollkommen klar und durchsichtig waren, und einen starken Demantglanz hatten. Die Seiten der Krystalle hatten eine Länge von einer, indessen auch bei vielen von einigen Linien. Aber obgleich die gröfsten Krystalle nur durch das Glas betrachtet werden konnten, und kleinere, zu einer anderen Zeit dargestellte Krystalle, sich wegen ihrer Flüchtigkeit nicht zur Messung eigneten, so konnte man sich doch deutlich überzeugen, dafs sie keine Würfel bildeten. Nach den Untersuchungen meines Bruders sind die grofsen Krystalle Combinationen eines quadratischen Prisma mit der geraden Endfläche. Diefs ergiebt sich daraus, dafs an manchen Krystallen auch Abstumpfungsflächen der Endkanten und der Endecken, also die Flächen eines Quadratoctaëders erster und eines Quadratoctaëders zweiter Ordnung zu sehen sind. Die Abstumpfungen der Endkanten bilden auf den Abstumpfungen der Endecken parallele Kanten, daher diese letzteren die Flächen des ersten stumpferen Octaëders von dem Quadratoctaëder sind, welches die ersteren Flächen bildet.

Es ist bekannt, dafs wenn man Salmiakkrystalle durch Erkalten einer reinen heifsen concentrirten Auflösung bereiten will, man sie nie von bestimmbarer Form erhalten kann. Aber durch Sublimation kann man den Salmiak bisweilen in ausgezeichneten Würfeln erhalten, und

Digitized by Google

in der Natur besonders an noch brennenden Steinkohlenflötzen, kommt er in sehr deutlichen regulären Octaëdern oder vielmehr in Combinationen des Octaëders mit dem Leucitoëder vor. — Hieraus ergiebt sich unzweideutig, dafs Phophorwasserstoff und Ammoniak in ihren Verbindungen nicht isomorph seyn können.

XII. *Ueber die rothen Abänderungen des Gelbbleierzes; von Gustav Rose.*

Das Gelbbleierz von Retzbanya im Bannat zeichnet sich bekanntlich von den übrigen Abänderungen des Gelbbleierzes, wie z. B. von denen von Bleiberg in Kärnthen, durch seine Farbe aus, die, während sie bei diesen gelblichgrau, wachsgelb bis höchstens honiggelb, bei jenen morgenroth, fast vollkommen wie die Farbe des Rothbleierzes oder des chromsauren Bleioxydes ist. Dennoch stimmen aber die Krystalle von Retzbanya in der Form mit denen von Bleiberg völlig überein; sie bilden zwar nur kleine, überaus dünne Tafeln, haben aber dabei sehr glänzende und glatte Flächen, so dafs sich ihre Winkel, ungeachtet ihrer grofsen Dünne, mit Genauigkeit bestimmen lassen.

Diese Krystalle sind neuerdings der Gegenstand einiger chemischen Versuche von Johnston geworden, der sie in der Mineraliensammlung von Brooke in London sah, und wegen ihrer Farbe vermuthete, dafs sie nicht sowohl molybdänsaures, sondern chromsaures Bleioxyd seyn möchten. Die Versuche, welche nur mit einer äufserst geringen Menge, noch nicht $\frac{1}{3}$ Gran, angestellt sind, beschreibt er [1]) auf folgende Weise:

„Mit Borax geschmolzen (vor dem Löthrohr), gab

1) *London and Edinburgh philosophical magazine and Journal of science, Vol. XII p.* 387.

Digitized by Google

das Mineral in beiden Flammen eine schöne grüne Kugel, und mit Phosphorsalz eine Kugel, die in einer höheren Temperatur fast farblos war, bei der Abkühlung röthlichbraun wurde, und nachdem sie fest war, eine schöne grüne Farbe zeigte; ein gröfserer Zusatz machte das Glas trübe, schwärzte es aber nicht. Es löste sich ohne Rückstand in Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure auf, gab mit der letzteren eine grünliche Auflösung, und nach der Abdampfung ein Gemenge von Chlorblei mit einer grünen Substanz (Chromchlorid?).« — Nach diesen Charakteren, meint Johnston, könne kein Zweifel darüber obwalten, dafs die Krystalle von Retzbanya chromsaures Bleioxyd seyen, und er schliefst nun aus ihrer, von der Form des Rothbleierzes verschiedenen, aber mit der des Gelbbleierzes übereinstimmenden Krystallform, dafs das chromsaure Bleioxyd dimorph sey, und dafs die beiden andern mit dem Gelbbleierze isomorphen Substanzen, das Scheelbleierz oder das wolframsaure Bleioxyd und der Tungstein oder die wolframsaure Kalkerde auch in der Form des Rothbleierzes oder des 2- und 1-gliedrigen chromsauren Bleioxyds erscheinen könnten.

Ich habe auf meiner Reise in Sibirien dergleichen rothe Krystalle von Gelbbleierz noch von einem anderen Fundort beobachtet, der 5 Werste südlich von den Quellen der Nura in dem Lande der mittleren Kirgisenhorde liegt. Der Kaufmann Popoff in Semipalatinsk hatte hier auf Erze geschürft, die bei der kleinen Probe als sehr silberhaltig befunden waren, und auf welche er nun einen regelmäfsigen Bau anzulegen beabsichtigte. Die Erze aus diesem Schurfe, die ich bei Hrn. Popoff sah und von ihm erhielt, bestehen in einem porösen Gemenge von Quarz und Weifsbleierz, das gröfstentheils eine schwarze Färbung und Fettglanz hat; Bleiglanz kommt nur hier und da eingesprengt vor, an den Stellen aber, wo der Quarz feinporig ist und eine grünliche Farbe hat, finden sich die Poren mit diesen röthen Krystallen besetzt,

Digitized by Google

setzt, die, obgleich sie mikroskopisch klein sind, wegen der Glätte und des starken Glanzes ihrer Flächen sich mit dem Reflexionsgoniometer messen liefsen. Ihre Form ist das Hauptoctaëder des Gelbbleierzes, das zuweilen nur schwach an den Endecken abgestumpft ist. Ich fand bei der Messung die Neigung der Flächen in den Endkanten 99° 38′, und in den Seitenkanten 131° 55′. Diese Winkel stimmen nicht genau unter einander und mit den Winkeln von 89° 40′ und 131° 35′, welche Mohs angiebt, überein, doch rühren diese Abweichungen offenbar nur von Fehlern in der Messung her, die bei so kleinen Krystallen schwer gänzlich zu vermeiden sind.

Aufmerksam gemacht durch die eben erwähnten Versuche von Johnston, stellte ich auch mit diesen kleinen Krystallen einige Löthrohrversuche an, erhielt aber hier andere Resultate als Johnston, was mich veranlafste meine Versuche auch auf die Krystalle aus dem Bannat auszudehnen. Hr. Dr. Tamnau, welcher selbst in Retzbanya an dem Fundorte des rothen Gelbbleierzes gewesen war, und mehrere Stufen mit solchen Krystallen von dort mitgebracht hatte, war so gefällig mir mehrere kleine Bruchstücke, die beim Zerschlagen gröfserer Stücke gefallen waren, zu geben, aus denen ich so viel kleine Krystalle heraussuchen konnte, als mehr als hinreichend war, um die nöthigen Vergleichungen und Versuche mit dem Löthrohr und auf nassem Wege anzustellen. Aus diesen ergiebt sich Folgendes:

Der Unterschied in der Farbe zwischen den Krystallen von Retzbanya und von Bleiberg läfst sich auch in ihrem Pulver erkennen. In einem Mörser zerrieben, geben die ersteren ein bräunlichgelbes Pulver, das etwas dunkler als das blafsgelbe Pulver der Krystalle von Bleiberg, aber durchaus nicht so schön oraniengelb als das Pulver des Rothbleierzes von Beresowsk ist.

Vor dem Löthrohr verhalten sich die Krystalle von Retzbanya fast vollständig wie das Gelbbleierz von Blei-

Digitized by Google

berg, und wie es Berzelius in seinem Werke über das Löthrohr (3te Auflage, S. 252) beschrieben hat, mit dem einzigen Unterschiede, dafs, wenn man das Mineral in einem solchen Ueberschufs mit Borax auf dem Platindraht und in der äufseren Flamme zusammenschmilzt, dafs das Glas beim Erkalten undurchsichtig wird, dieses eine schwach grünlichweifse Farbe annimmt, während das von den Bleiberger-Krystallen erhaltene Glas eine reine weifse Farbe bekömmt.

In einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Alkohol werden die Krystalle von Retzbanya sehr leicht zersetzt, und bilden, unter Ausscheidung von krystallinischem Chlorblei, nun eine sehr lichte grünliche Flüssigkeit. Wenn man die erstere filtrirt und in einem Porcellanschälchen abdunstet, so erhält man eine blaue Masse (blaues Molybdänoxyd), die, verglichen mit dem blauen Molybdänoxyd, welches man auf ähnliche Weise aus dem Gelbbleierz von Bleiberg erhält, einen kleinen Stich in's Grüne hat. Vor dem Löthrohr konnte ich indessen keinen Unterschied mit dem aus dem Gelbbleierz von Bleiberg erhaltenen Molybdänoxyd beobachten; es verhielt sich genau wie dieses und wie es Berzelius in seinem Werke (S. 85) angegeben hat.

Die rothen Abänderungen des Gelbbleierzes aus der Kirgisensteppe verhalten sich wenigstens vor dem Löthrohr wie das Gelbbleierz von Retzbanya. Versuche auf nassem Wege habe ich damit nicht angestellt.

Aus den beschriebenen Versuchen ergiebt sich aber, dafs die rothen Abänderungen des Gelbbleierzes allerdings wohl etwas Chromsäure enthalten mögen, wie aus dem Verhalten vor dem Löthrohr bei der Schmelzung mit Borax in der äufseren Flamme wahrscheinlich wird, und dafs in sofern die Schlüsse von Johnston noch ihre völlige Richtigkeit behalten, dafs sie aber keineswegs reines chromsaures Bleioxyd sind, sondern im Gegentheil offenbar gröfstentheils aus molybdänsaurem Bleioxyde bestehen.

Digitized by Google

Die Gegenwart der Chromsäure in dem molybdänsauren Bleioxyde läfst sich erklären, da die Molybdänsäure mit der Chromsäure eine analoge Zusammensetzung hat. Das Chrom findet sich aber auch zuweilen in einem anderen Bleisalze, wo sonst kein Bestandtheil vorkommt, den man als isomorph mit einer der Oxydationsstufen betrachten kann. Diefs ist bei dem Grünbleierz von Beresowsk der Fall; ich habe dasselbe in meiner Reise nach dem Ural [1]) beschrieben, und erlaube mir daraus die bezügliche Stelle hier folgen zu lassen.

»Das Grünbleierz findet sich zu Beresowsk meistentheils krystallisirt in regulären sechsseitigen Prismen, die nur mit der geraden Endfläche begränzt sind; Flächen von Hexagondodecaëdern habe ich wenigstens nie beobachtet. Die Krystalle sind gewöhnlich nur klein, zuweilen fast haarförmig, erreichen aber doch zuweilen eine Dicke von $1\frac{1}{2}$ Linien; sie sind selten bauchig, gewöhnlich geradflächig, besonders die kleineren. Die haarförmigen Krystalle sind zuweilen excentrisch zusammengruppirt und auf kleinen derben Massen aufgewachsen, die einen ebenen feinsplittrigen Bruch haben.

Es ist gelblichgrün, selten grünlichgelb, an den Kanten durchscheinend und von Fettglanz.

Die grünen Abänderungen schmelzen vor dem Löthrohr ohne Geruch und krystallisiren beim Erkalten, enthalten also nur Phosphorsäure und keine Arseniksäure. Die selten vorkommenden grünlichgelben Abänderungen schmelzen und krystallisiren beim Erkalten ebenfalls; erhitzt man sie aber in der inneren Flamme, so reducirt sich ein kleiner Theil des Bleioxyds unter Arsenikgeruch; sie enthalten also neben der Phosphorsäure noch etwas Arseniksäure.

Beide Abänderungen enthalten aufserdem noch einen im Grünbleierze sonst ganz ungewöhnlichen Bestandtheil, nämlich *Chrom*, der sich sowohl bei ihrem Ver-

1) Seite 207.

Digitized by Google

halten vor dem Löthrohr, als mit Chlorwasserstoffsäure deutlich zu erkennen giebt. Vor dem Löthrohr nämlich mit Phosphorsalz zusammengeschmolzen, bilden sie in der äufseren Flamme ein smaragdgrünes Glas, das nur in der inneren Flamme beim Erkalten bräunlich und undurchsichtig wird; und gepulvert und mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, lösen sie sich mit Leichtigkeit unter einiger Chlorentwicklung und unter Ausscheidung von krystallinischem Chlorblei zu einer grünen Flüssigkeit auf, die noch dunkler wird, wenn man sie mit Alkohol versetzt und kocht, und die von dem Chlorblei abfiltrirt, mit Ammoniak einen licht graulich grünen Niederschlag wie Chromoxyd giebt, der auch, vor dem Löthrohr untersucht, sich wie Chromoxyd verhält.

Das Chrom ist hiernach in dem Grünbleierz von Beresowsk sowohl als Chromsäure wie auch als Chromoxyd enthalten; aber es ist schwer zu sagen, welche Rolle dabei sowohl die eine als die andere Oxydationsstufe spiele, da weder die eine noch die andere mit den übrigen im Grünbleierz vorkommenden Oxyden eine gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen hat, und daher als isomorpher Bestandtheil keines derselben ersetzen kann. Der Chromgehalt scheint nicht in allen Krystallen gleich zu seyn, da immer die kleineren die Reactionen vollkommener geben als die gröfseren; es ist daher möglich, dafs das Chrom dem Beresowskischen Grünbleierz nur beigemengt ist, wiewohl es in diesem Falle auffallend scheint, dafs es sich in den Krystallen von allen Stufen, die ich darauf untersucht habe, findet.«

Digitized by Google

XIII. *Der Eremit, ein neues Mineral.*

Das wegen seines vereinzelten Vorkommens mit dem Namen Eremit (von ερημία, Einsamkeit) belegte Mineral entdeckte Hr. Dutton, vom Yale-College, in New-Haven, im Herbst 1836 im nordöstlichen Theil der Grafschaft Watertown (Connecticut), und zwar in einem 4 Fufs im Durchmesser haltenden Geschiebe von albitischem Granit, als er, um von den darin verwachsenen schwarzen Turmalinen zu bekommen, Stücke davon abgeschlagen hatte. Aehnlicher Granit kommt zwar an der Gränze von Massachusett anstehend vor, ohne dafs man indefs bis jetzt das neue Mineral darin gefunden hätte. Der zuerst entdeckte, vollkommen ausgebildete Krystall wog nur zwei Gran, und später (bis zum Mai 1837) fanden sich nur noch 5 bis 6 ungemein kleine Krystalle von nicht sehr deutlicher Form.

Nach Prof. Shepard's Bestimmung sind die mineralogischen Kennzeichen des Eremits folgende: Bruch muschlig bis uneben. Auf den Krystallen glatt und glänzend. Harz- bis Glasglanz. Farbe zwischen nelken- und gelblichbraun. Halb durchsichtig. Strich der Farbe ähnlich, doch blässer. Spröde. Härte =5 bis 5,5. Spec. Gewicht =3,714.

Vor dem Löthrohr ward er augenblicklich durchsichtig und farblos, ohne jedoch, selbst in sehr dünnen Splittern, die geringste Schmelzung zu erleiden. Erhitzt mit Soda auf Platinblech, gab er eine weifse trübe Masse, mit einem einzigen nelkenbraunen Fleck. Mit Borax schmolz er langsam, unter schwachem Aufbrausen, zu einer durchsichtigen, bernsteingelben Perle, welche beim Flackern blässer und milchig wurde. Gepülvert in einer Glasröhre mit Schwefelsäure erhitzt, griff er merk-

lich das Glas an. Er ist daher wahrscheinlich ein Fluotitanat.

Ueber die krystallographischen Verhältnisse des Eremits giebt Hr. Dana, vom Yale-College, folgende Auskunft:

Die untersuchten Krystalle sind alle nur klein, der gröfste $\frac{1}{5}$ Zoll lang, die übrigen nur $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{20}$ Zoll, auch ist nur der gröfsere, dieser aber jedoch in hohem Grade, zu einer genauen Messung geeignet. Drei dieser Krystalle sieht man in Taf. V Fig. 5, 6 und 7 (*a* in verticaler und *b* in horizontaler Projection) abgebildet.

Sie gehören offenbar zum monoklinischen (2- und 1-gliedrigen) Krystallsystem. Sie zeigen keine Spaltbarkeit, doch gestatten Gröfse und Glanz der Flächen M und P, so wie das bisweilige Fehlen der Flächen *e* und *e'*, den Schlufs, dafs die Grundform ein schiefes rhombisches Prisma sey. Die dritte Fläche T dieses Prisma's ist durch die Ausdehnung von ē und ĕ verdrängt.

Die Flächen bekommen, nach Naumann's Bezeichnungsweise, folgende Zeichen [1]):

Fig. 5. $\infty P\infty$. $\infty P'\infty$. ∞P . $P\infty$. P . $P'\infty$.
M P *e* ē ā c
$2P'\infty$. $-P$. $-P\infty$
e' ă ĕ

Fig. 6. $\infty P\infty$. $\infty P'\infty$. ∞P . $\infty P2$. $P\infty$. P .
M P *e* *e'* ē ā
$2P'2$. $P'\infty$. $2P'\infty$. $-P$. $-P\infty$
ō' e e' ă ĕ

Fig. 7. $\infty P\infty$. $\infty P'\infty$. $P\infty$. $2P2$. $2P'2$. $P'\infty$.
M P ē ō ō' e'
$-2P'2$. $-2P2$. $-P\infty$.
ŏ' ŏ ĕ

Zur Grundlage der Rechnung dienten die Winkel.

1) Zum Verständnifs der Figuren ist zu bemerken, dafs ē und ĕ die stumpfe und scharfe Endkante abstumpfen, e und e' jede der rectan-

Digitized by Google

M : $\bar{e}$ = 140° 40′ ; M : $\breve{e}$ = 126° 8′ ; M : *e* = 136° 35′.
Daraus ergeben sich folgende, zum Theil sehr genau mit directen Messungen stimmende Winkel:

$\bar{a}$: $\bar{a}$ = 119° 22′
$\bar{a}$: T = 133 39
$\bar{a}$: M = 131 53
$\breve{a}$: $\breve{a}$ = 106 36
$\breve{a}$: T = 121 6
$\breve{a}$: M = 118 13
$\bar{a}$: $\breve{a}$ = 109 54

(über c)

$\bar{o}'$: $\bar{o}'$ = 81 4
$\bar{o}'$: T = 121 18
$\bar{o}'$: M = 120 10
$\breve{o}'$: $\breve{o}'$ = 67 44
$\breve{o}'$: T = 111 2
$\breve{o}'$: M = 109 11
$\bar{o}'$: $\breve{o}'$ = 130 39

(über e′)

$\bar{o}$: $\bar{o}$ = 138 8
$\bar{o}$: M = 148 12
$\breve{o}$: $\breve{o}$ = 129 58
$\breve{o}$: M = 141 25
$\bar{o}$: $\breve{o}$ = 70 24

(über e)

e′ : P = 131 52
e′ : P = 150 50
e : M = 100° 13′ / 79 47
e′ : M = 93 6 / 86 54
e : $\bar{a}$ = 148 20
e : $\breve{a}$ = 141 34
e′ : $\bar{o}'$ = 152 56
e′ : $\breve{o}'$ = 157 43
$\bar{e}$: T = 143 6
$\breve{e}$: T = 130 6
$\bar{e}$: $\breve{e}$ = 93 12

(anliegend)

$\bar{e}$: $\bar{a}$ = 149 41
$\bar{e}$: $\bar{o}'$ = 130 32
$\breve{e}$: $\breve{a}$ = 143 18
e : *e* = 93 10 / 86 50
e′ : M = 117 51
e : *e*′ = 161 16
e : $\bar{a}$ = 146 17
e : $\breve{a}$ = 138 58
e′ : $\bar{o}'$ = 155 28

gulären Endkante; a und o die stumpfe oder scharfe Ecke, je nachdem – oder ⌣ über ihnen steht; *e* und *e*′ ersetzen die Seitenkanten.

Ferner:

$$a : b : c = 0{,}9471 : 1 : 1{,}0265$$
$$\gamma = 76^\circ\ 14\ ;\ M : T = 103^\circ\ 46'.$$

(Aus Silliman's *Journal*, *Vol. XXXII p.* 341 und *Vol. XXXIII p.* 70.)

Zusatz. Ein kleiner Krystall des Eremits befindet sich in Berlin in der Mineraliensammlung des Hrn. Dr. Tamnau. Er erhielt ihn kürzlich in einem Transport Nordamerikanischer Mineralien, und erlaubte mir ihn gern zur näheren Untersuchung. Der Krystall hat die in Fig. 5*a* Taf. V abgebildete Form mit Hinzufügung der Flächen *e'* ist aber nicht viel gröfser als ein Nadelknopf, und hat, wie auch in der obigen Abhandlung von den kleinen Krystallen erwähnt wird, nur wenig glänzende Flächen. Dennoch konnte ich seine Winkel noch mit dem Reflexionsgoniometer messen, wenn ich mich zum spiegelnden Gegenstande eines von dem Instrumente nur wenig entfernten Lichtes bediente. Ich erhielt bei dieser unvollkommenen Methode doch fast dieselben Winkel, wie sie in der Abhandlung angegeben sind; eben so fand ich auch die Lage der Kanten, so wie sie Hr. Dana beschrieben hat. Der Krystall ist von gelblichbrauner Farbe und durchscheinend.

G. Rose.

XIV. *Lantan, ein neues Metall.*

Bei abermaliger Untersuchung des Cerits von Bastnäs, des Minerals, in welchem vor 36 Jahren das Cerium aufgefunden wurde, hat Mosander ein neues Metall entdeckt.

Das auf gewöhnliche Weise aus dem Cerit darge-

Digitized by Google

stellte Ceroxyd enthält fast zwei Fünftel seines Gewichts an Oxyd des neuen Metalls, welches die Eigenschaften des Ceriums nur wenig abändert und sich darin gleichsam versteckt hält. Deshalb hat Mosander dem neuen Metall den Namen Lantān gegeben.

Man bereitet es, indem man das mit salpetersauren Ceroxyd gemengte salpetersaure Lantanoxyd glüht. Das Ceroxyd verliert dabei seine Löslichkeit in schwachen Säuren, und das Lantanoxyd, welches eine sehr starke Basis ist, kann durch eine, mit dem 100fachen Wasser verdünnte Salpetersäure ausgezogen werden.

Das Lantanoxyd wird nicht von Kalium reducirt, aber aus dem Lantanchlorür wird durch dieses ein graues Metallpulver abgeschieden, welches sich in Wasser langsam unter Wasserstoff-Entwicklung oxydirt und in ein weifses Hydrat verwandelt.

Schwefellantan entsteht durch starkes Erhitzen des Oxyds in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff; es ist blafsgelb und verwandelt sich in Wasser, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Hydrat.

Das Lantanoxyd hat eine ziegelrothe Farbe, welche nicht von anwesendem Ceroxyd herzurühren scheint. In heifsem Wasser verwandelt es sich in ein weifses Hydrat, welches geröthetes Lackmuspapier bläut. Es löst sich rasch in Säuren, selbst sehr verdünnten; in Ueberschufs angewandt bildete es leicht basische Salze.

Die Salze schmecken zusammenziehend, ohne einer Beimengung vom Süfsen. Ihre Krystalle sind gewöhnlich rosenroth. Schwefelsaures Kali fällt sie nur, wenn sie Cersalze enthalten.

Mit einem Ammoniaksalz digerirt, löst sich das Oxyd, dabei allmälig Ammoniak austreibend. Das Atomgewicht des Lantan ist geringer als das bisher dem Cerium, d. h. dem Gemenge beider Metalle, beigelegte. (Berzelius in einem Briefe an Pelouze. *Compt. rend. T. VIII p.* 356.)

Digitized by Google

XV. *Darstellung von reinem kohlensauren Kali und von Essigäther;*
von Theodor Landmann.

Man menge die Rückstände der Salpetersäure-Destillation, schwefelsaures Kali, mit dem Drittel des Gewichts an gepülverter Holzkohle, erhitze das Ganze in einem Flammofen, bis es wie Oel geflossen, und eine herausgenommene Probe zinnoberroth ist. Das erhaltene Schwefelkalium löse man, in eisernen Pfannen, in unreinem Holzessig auf, und befreie das unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas [1]) entstandene essigsaure Kali durch fleifsiges Abschäumen von dem gröfseren Theil des Theers. Dann koche man es mit einer schicklichen Menge Wasser und Blutkohle oder mit der Kohle, welche bei Bereitung des Kaliumeisencyanürs als Nebenproduct gewonnen wird. Das essigsaure Kali ist jetzt nur noch gelb gefärbt, und mit Eupion, Kreosot u. s. w. verunreinigt. Zur weiteren Reinigung schmelze man es in irdenen oder eisernen Gefäfsen. Wenn diefs vorsichtig geschieht, geht dabei nicht die geringste Menge Essigsäure verloren, und nach nochmaligem Auflösen und Abdampfen erhält man das essigsaure Kali vollkommen weifs. Nun löse man das Salz in Alkohol und leite durch die Flüssigkeit einen Strom von Kohlensäure [2]). Man erhält dadurch, wie Pelouze zuerst gezeigt, doppelt und einfach kohlensaures Kali gefällt, während die Essigsäure im Alkohol gelöst bleibt. Der abfiltrirte und ausgepreifste Niederschlag braucht nur dann noch, zur Zerstörung des

1) Zur Zerstörung desselben kann man in der Nähe Schwefel anzünden oder Schwefelkies rösten.

2) Am besten, wenn man's haben kann, aus Dolomit mit Schwefelsäure zu entwickeln, da man dabei schwefelsaure Bittererde gewinnt.

Digitized by Google

Bicarbonats, geglüht zu werden, um vollkommen reines Carbonat darzustellen.

Versetzt man die abfiltrirte Flüssigkeit, nach Verdünnung durch Wasser, mit 0,28 vom Gewicht des essigsauren Kalis an Kalk, zieht den Alkohol in einer kupfernen Blase über, raucht den essigsauren Kalk zur Trockne ab, und unterwirft 10 Th. dieses Alkohols, gemischt mit 10 Th. Schwefelsäure und 18 Th. des essigsauren Kalks, in einer Retorte der Destillation, so bekommt man einen vortrefflichen Essigäther. (*Bullet. de la Soc. impérial. des naturalistes de Moscou. Année* 1838, *No.* 1 *p.* 58.)

XVI. *Darstellung des gereinigten kohlensauren Kalis aus der rohen Pottasche;*

von Mayer.
Apotheker zu Friedland in Mecklenburg.

Die Bereitung des *Kali carbonicum e cineribus clavellatis* der *Pharmacopoea borussica* bietet mehrere Schwierigkeiten dar, und ist, wohl nicht ganz dem Zwecke entsprechend, besonders was die Fortschaffung des Chlorkaliums betrifft, eine Verunreinigung, die deshalb so unangenehm ist, weil sie in fast alle Präparate des *Kali carbonic.*, wie z. B. *Kali aceticum, Kali tartaricum etc.* mit hinübergeht.

Wenn man nämlich die rohe Pottasche, nach der *Pharm. boruss.*, in zwei Theilen heifsen Wassers gelöst hat, die filtrirte Flüssigkeit eindampft, bis eine Salzhaut erscheint, und einige Tage bei Seite stellt, damit die fremden Salze krystallisiren, so schiefst allerdings fast das sämmtliche schwefelsaure Kali an, welches eine nur geringe Menge kohlensauren Kalis enthält; allein das Chlorkalium ist gröfstentheils in der Lauge geblieben

Digitized by Google

und ein nur geringer Theil ist krystallisirt. Dampft man nun, damit auch das Chlorkalium krystallisire, weiter als bis zur Krystallhaut ein, so erreicht man zwar theilweise seinen Zweck, indefs geht auch:

1) ein bedeutender Theil des kohlensauren Kalis in die Krystallisation mit hinein, so dafs man oft nur die Hälfte des Präparats gewinnt;

2) enthält die Lauge dennoch eine nicht geringere Menge Chlorkalium, und

3) befindet sich in der Lauge kieselsaures Kali gelöst, während die Krystalle im Verhältnifs weniger enthalten.

Es ergiebt sich hieraus, dafs es vortheilhaft wäre, gerade den entgegengesetzten Weg der *Pharm.* einzuschlagen, d. h. die Krystalle auf das reine kohlensaure Kali zu benutzen und die Lauge zu verwerfen, nachdem man zuvor auf eine schickliche Art das schwefelsaure Kali entfernt hat.

Man verfährt zweckmäfsig folgendermafsen: Man übergiefst die rohe Pottasche mit wenig Wasser (10 Th. von ersterer mit 6 Th. Wasser) und läfst unter öfterem Rühren 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen, dampft dann die filtrirte Flüssigkeit ziemlich weit ein, stört die Krystallisation durch beständiges Umrühren fast bis zum Erkalten, und giefst das Ganze auf einen Spitzbeutel. Die Chlorkalium und kieselsaures Kali haltigere Lauge tropft ab, den Rückstand dampft man beim gelinden Feuer zur Trockne ab, löst in gleichen Theilen kalten destillirten Wassers und dampft dann abermals die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne ab.

In Betreff der eben angegebenen Bereitungsart habe ich noch Folgendes zu erwähnen. Wenn man nach dem vorgeschriebenen Verhältnifs die Pottasche mit Wasser übergossen, und durch Umrühren und Zerdrücken mittelst eines hölzernen Spatels gleichmäfsig zertheilt hat, so hat sich nach 24 Stunden vom schwefelsauren Kali

Digitized by Google

durchaus noch nichts gelöst, während solches geschieht, wenn man die Flüssigkeit lange stehen läfst; das Chlorkalium und kieselsaure Kali hingegen sind nach 24 Stunden schon fast ganz gelöst. — Um die Krystallisation zu stören, mufs man das Abdampfen nicht zu zeitig unterbrechen und nicht zu lange fortsetzen; man verliert im ersten Falle zu viel an der Ausbeute, im zweiten an der Güte des Präparats. Man trifft den richtigen Zeitpunkt, wenn man den Kessel alsdann vom Feuer entfernt, wenn die Lauge anfängt undurchsichtig zu werden, und die Salzhaut selbst während des Kochens durch Rühren nicht zu entfernen ist. — Das Abdampfen zur gänzlichen Trockne mufs bei gelindem Feuer geschehen, namentlich beim ersten Male; denn erhitzt man sehr stark, so wird die Kieselerde, die sich beim Wiederauflösen ausscheiden soll, theilweise wieder löslich, indem sie sich mit dem Kali verbindet, und geht wieder in das Präparat über. Die Vorschrift der *Pharm.* also, das Salz zuletzt »*leni calore*« abzudampfen, verdient gewifs auch *beim ersten Male* nicht unberücksichtigt zu bleiben.

Die Versuche wurden mit einer russischen Pottasche angestellt; sie war von bläulicher Farbe, enthielt an auflöslichen Salzen aufser kohlensaurem Kali, noch schwefelsaures Kali und Chlorkalium, an unlöslichen: kohlensauren Kalk, schwefelsauren Kalk, Thonerde etc., aufserdem Wasser. Der Gehalt an reinem kohlensauren Kali betrug 60 Proc.

Vergleichsweise wurden nach folgenden verschiedenen Weisen das gereinigte kohlensaure Kali dargestellt, und für jede ein und dieselbe Menge roher Pottasche in Arbeit genommen.

No. 1. Nach der Vorschrift der *Pharm.*; von 10 Pfund roher Pottasche wurden 5¼ Pfund gereinigtes kohlensaures Kali gewonnen.

No. 2. Ebenfalls nach der *Pharm.*; nur wurde etwas weiter abgedampft als bis zur Krystallisationshaut,

Digitized by Google

so dafs fast $\frac{1}{3}$ des kohlensauren Kalis mit krystallisirte; von 10 Pfund roher Pottasche wurden 4 Pfund gereinigtes kohlensaures Kali.

No. 3. Nach der oben angegebenen Methode. 10 Pfund rohe Pottasche gaben 5 Pfund gereinigtes kohlensaures Kali. Ein halbes Pfund war als Mutterlauge abgelaufen, und 9 Unzen auflöslicher Salze wurden noch aus dem Rückstande der kalt übergossenen rohen Pottasche ausgelaugt, in welcher etwa noch $\frac{1}{2}$ Pfund kohlensaures Kali enthalten war.

Hinsichts der Verunreinigungen verhielten sie sich gegenseitig folgendermafsen:

	1.	2.	3.
Schwefelsaures Kali	Spuren	frei	frei
Chlorkalium	1,6 Proc.	1,8 Proc.	1,1 Proc.

Man sieht auch hier wieder wie sehr das Chlorkalium geneigt ist, eher in der Pottaschen-Lauge gelöst zu bleiben, als zu krystallisiren; denn bei No. 2, wo durch stärkeres Abdampfen die Ausbeute an kohlensaurem Kali verringert ist, ist der procentische Gehalt an Chlorkalium gestiegen. — Der Chlorkalium-Gehalt bei No. 3 ist nun zwar nicht so sehr viel geringer als bei No. 1 und 2, indefs empfiehlt sich die Methode noch:

1) Durch den kürzeren Zeitaufwand, welchen man zur Bereitung bedarf;

2) dafs durch die abtropfende Lauge gleich eine beträchtliche Menge kieselsauren Kalis forgeschafft wird, und

3) besonders dadurch, dafs man das Präparat auf ähnliche Weise, wie es beim Zuckerraffiniren oder der Salpeterfabrication geschieht, durch Decken noch reinigen kann. Man bringt zu diesem Zwecke die gestörte Krystallmasse auf grofse spitze Trichter oder Gefäfse von solcher Form, wie man sich deren zum Decken des Zukkers bedient, übergiefst die fest eingedrückte Masse mit einer dünnen Schicht einer concentrirten Auflösung von

Digitized by Google

reinem chlorkaliumfreien kohlensauren Kali, und läfst diese langsam durchsickern. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation enthielt das Salz nur noch 0,7 Proc. Chlorkalium.

Einiger Aufwand an Zeit und reinem kohlensauren Kali treten der Anwendung dieser letzteren Operation freilich hindernd entgegen, indefs möchten sich vielleicht bei der Bereitung im Grofsen, wie in Fabriken, die Resultate günstiger stellen.

Sonstige Verunreinigungen, wie z. B. Thonerde, Metalle etc., waren nicht vorhanden; Kieselerde-Gehalt war gering; denn mit Salpetersäure gesättigt, gab es eine völlig klare Auflösung; zur Trockne abgeraucht und wieder in destillirtem Wasser gelöst, zeigte sie jedoch eine ganz geringe Trübung.

XVII. *Elmsfeuer und Erd-Erschütterungen in in Franken.*

(Aus einem Schreiben des Hrn. Ernst von Zibra zu Schwebheim bei Schweinfurt an den Herausgeber.

— Vielleicht dürfte die Nachricht von einem St. Elmsfeuer, welche mir vor Kurzem von meinem Freunde, dem Landgerichts-Physicus Dr. Riegel, in Klingenberg, bei Aschaffenburg, mitgetheilt wurde, nicht ganz ohne Interesse seyn für die Leser Ihrer so sehr geschätzten Annalen, zumal sich in denselben (Reihe II Bd. IV S. 370) ein ähnlicher Fall aufgezeichnet findet.

Am 31. October vorigen Jahres (1837) ritt Dr. R, Abends um 7 Uhr von Kleinheubach nach seinem, zwei Stunden entfernten Wohnorte Klingenberg. Es war eine äufserst dunkle Nacht, so dafs kaum die nächsten Gegenstände unterschieden werden konnten. Er ward, nach-

Digitized by Google

dem er etwa eine halbe Stunde Wegs geritten war, von heftigem Sturmwinde und Gufsregen überfallen, welche beide indessen blofs einige Minuten anhielten. Eine Stunde von Klingenberg indessen, bei dem Dorfe Laudenbach, fiel wieder Regen, so dafs derselbe nebst seinem Pferde ziemlich durchnäfst wurde. An dieser Stelle ist eine Fähre, in welcher man sich, um nach Klingenberg zu gelangen, übersetzen lassen mufs. Dr. R. blieb in der Fähre auf seinem Pferde, und bemerkte, kaum vom Ufer abgefahren, dafs die in die Höhe stehenden Theile der Mähnen seines Pferdes zu leuchten anfingen, eben so die Ränder und Spitzen der Ohren. Eine gleiche Erscheinung zeigte sich an der mit Bindfaden geflochtenen Spitze seiner Reitpeitsche, welche etwa einen Fufs lang glänzend leuchtete. Die Erscheinung war am stärksten in der Mitte des Flusses, und nahm, je mehr man sich dem entgegengesetzten Ufer näherte, ab, so dafs sie bei Erreichung desselben gänzlich verschwunden war. Dr. R. vergleicht dieses Leuchten, während seiner stärksten Intensität, mit feurigen Quästen, welche auf den Ohren aufgesessen hätten. Später glich es leuchtendem Phosphor. Uebersprungende Funken konnte er nicht wahrnehmen, eben so wenig sah er in der Fähre sonst einen leuchtenden Gegenstand. Die bei der Ueberfahrt beschäftigten Leute, waren wegen Nacht und Regen zu sehr auf ihre Arbeit aufmerksam, und überhörten die Frage des Dr. R., ob auch seine eigenen Haare leuchteten, und ob sie das Phänomen ebenfalls bemerkten. Zu derselben Zeit fielen in Klingenberg Schlofsen.

Von einer anderen Erscheinung, die sich in unserer Gegend ereignete, kann ich Ihnen leider nur sehr unvollkommene Nachricht ertheilen, obschon deren wirkliches Vorkommen durch fast die halbe Einwohnerschaft der Stadt Schweinfurt verbürgt ist. Man bemerkte nämlich am 21. Jan. dieses Jahres (1838) früh um halb 8 Uhr einen ziemlich fühlbaren Erdstofs. Es ward die Erschütte-

terung hauptsächlich von solchen Personen bemerkt, welche sich noch im Bette befanden, und welche fast einstimmig die Empfindung mit jener, des plötzlichen, sogenannten Aufschreckens aus dem Schlafe verglichen. Zugleich wurden die Stubenthüren mehr oder minder heftig erschüttert, so dafs mehrere Personen den Dienstleuten Schuld gaben, die Thüren heftig zugeworfen zu haben. An einem Orte klangen Gläser zusammen, welche auf einem Gestelle standen, an einem anderen Orte fielen Stückchen des Bewurfes der Stubendecke herab. Einer meiner Bekannten, welcher sich gerade in dem, etwa zwei Stunden von Schweinfurt entfernten, südwestlich gelegenem Dorfe Hergoldshausen befand, empfand die Erschütterung ebenfalls. Derselbe bereiste im vorigen Jahre Italien, und hatte in Mailand Gelegenheit mehrere ziemlich heftige Erdstöfse zu beobachten, weshalb seine Aussage von der Identität der Erscheinung sehr gültig erscheint. Ich selbst befand mich in dem, eine Stunde südlich von Schweinfurt gelegenem Dorfe Schwebheim, und zwar liegend im Bette. Das Haus, welches ich bewohne, ist sehr massiv von Steinen erbaut, Erdgeschofs und erstes Stock mit über 5′ dicken Mauern, durchaus gewölbt; die Empfindung, welche ich hatte, war genau als erhielt ich selbst einen heftigen Ruck, ohne dafs derselbe von der Bettstelle auszugehen schien, wenigstens nicht sichtlich oder beobachtet, und etwa dem durch eine Leidner Flasche erhaltenem Schlage ähnlich. In der folgenden Secunde war eine Erschütterung der Thüre meines Schlafgemaches sehr bemerkbar. Mein erster Gedanke war ein Erdstofs, dennoch unterliefs ich es, durch einen besonderen Zufall verhindert, den Stand des Barometers zu bezeichnen und nach der Nadel zu sehen. Nach in Schweinfurt gemachten Beobachtungen soll der Barometerstand ein mittlerer gewesen seyn. — Der tiefste Stand des Thermometers war während der Nacht —14° R., zur Zeit der Erscheinung bis nach 9 Uhr

Digitized by Google

Vormittags —9° R., dann sank aber die Temperatur wieder, so dafs Abends 6 Uhr —11° R. als höchster Stand während des Tages abgelesen wurden, und um die bezeichnete Zeit das Thermometer —12° R. zeigte. Von meinen Hausgenossen bemerkte Niemand etwas, blofs ein Individuum glaubte einen entfernten Kanonenschufs gehört zu haben, und erkundigte sich deshalb, ob in dem 8 Stunden entfernten Würzburg wohl geschossen worden sey, da man bei günstigem Winde den Kanonendonner von dort sehr wohl hört, wenn, wie es öfters vorkommt, bei gewissen festlichen Gelegenheiten, daselbst gefeuert wird. In Würzburg, so wie auch in unserer näheren Umgegend, konnte ich keine weitere Nachricht über das Bemerktwordenseyn der Erscheinung einziehen, und es fragt sich, ob das Geräusch einer volkreicheren Stadt die Erscheinung unbemerkbar machte, und die Unaufmerksamkeit der Landleute die Wahrnehmung verhinderte, oder ob sich die Erscheinung blofs auf die bezeichnete Gegend erstreckte. Dürfte dieselbe nicht vielleicht einer in der Atmosphäre zersprungenen Feuerkugel ihren Ursprung verdanken? Da der Tag gerade auf einen Sontag fiel, waren um diese Zeit fast gar keine Menschen auf dem Felde, und es wäre so wohl möglich, dafs deren Zerspringen der sichtlichen Wahrnehmung entgangen wäre. Um meinen sehr oberflächlichen Beobachtungen nicht auch noch den Fehler der nutzlosen Weitläufigkeit beizufügen, schliefse ich mit der Bemerkung, dafs in geologischer Beziehung Schweinfurt auf Muschelkalk ruht, welcher auf Schwebheim zu von der Keuperformation bedeckt wird, welche sich von da in einer Ausdehnung von 3 bis 4 Stunden bis nach Gaibach in einer ebenen Fläche hinzieht.

XVIII. *St. Elmsfeuer auf den Orkney-Inseln.*

Im *Edinburgh New Philosophical Journal, T. XXIII p.* 220, berichtet Hr. William Traill folgenden Fall von St. Elmsfeuer. — Am Sonntage den 19. Februar (1837) war mein grofses Boot während eines furchtbaren Sturms untergesunken, und erst am Donnerstag konnten wir es wieder heraufbringen und an's Ufer ziehen, worauf wir noch bis 3 Uhr des nächsten Morgens zu warten hatten, bis es hier ebbte. Während defs war das Boot durch eine etwa 30 Faden lange eiserne Kette, die das Wasser nicht berührte, am Ufer befestigt, als ich, zu meinem grofsen Erstaunen, eine blutrothe Flamme erblickte, die eine Fläche von 30 Faden Breite und 100 Faden Länge bedeckte, an der Kette begann und sich längs der Küste hin ausdehnte. Die Richtung der Küste war OSO., die des Windes zu der Zeit NNW. Die Flamme dauerte ungefähr zehn Secunden, und erschien vier Mal innerhalb zwei Minuten. Während ich nicht wenig darüber verwundert war, kamen die Bootsleute, 25 bis 30 an der Zahl, die sich vor dem Wetter in Schutz begeben hatten, bestürzt herbeigelaufen, mich fragend, ob ich je so etwas gesehen. Eben wollte ich ihnen antworten, als ich bemerkte, dafs sie in die Höhe sahen, und eine höchst glänzende Erscheinung auf dem Boot betrachteten. Der ganze Mast war erleuchtet, und aus der eisernen Spitze, am Ende desselben, richtete sich eine Flamme von einem Fufs Länge gegen NNW., von wo eine Gewitterwolke rasch heraufzog. Die Wolke kam näher, begleitet von Donner und Hagel. Die Flamme vergröfserte sich und folgte dem Lauf der Wolke. Als diese gerade über ihr war, erreichte sie eine Länge von fast drei Fufs; dann nahm sie rasch ab, richtete sich aber

Digitized by Google

noch gegen die Wolke, während diese schnell nach SSO. zog. Das Ganze dauerte etwa vier Minuten und gewährte ein höchst glänzendes Schauspiel. Ich bedauerte später, dafs ich, als mich die Flamme auf dem Mast beschäftigte, nicht darauf achtete, ob die rothe Flamme am Boden während des Vorübergangs der Wolke andauerte.

XIX. *Sechs Nebensonnen und vier Lichtringe, beobachtet zu Wetzlar am* 24. *Januar* 1838; *von Dr. J. W. Lambert.*

Am Mittwoch den 24. Januar, als ich eben mit der Zeitbestimmung beschäftigt war, zeigte sich das Phänomen der *Nebensonnen* und der mit denselben verbundenen Lichtkreise in einer seltenen Vollkommenheit. — Zwei Nebensonnen, beide in derselben Höhe mit der Sonne, die eine 22 bis 23 Grad östlich, die andere eben so weit westlich von ihr abstehend, sind bei uns eben keine seltene Erscheinung; sie kommen durchschnittlich jeden Winter ein Paar Mal vor und ein Mal sah ich sie auch im Sommer, aber *sechs* Nebensonnen, wie diefsmal, sah ich noch nie. Die Erscheinung, welche durch die Fig. 11 Taf. I einigermafsen anschaulich gemacht wird, war folgende:

An dem ziemlich heiteren, nur mit wenigen Cirrusflocken bestreuten und sonst mit einem sehr leichten, kaum merklichen Cirrostratus beflorten Himmel stand die Sonne gerade in ihrer Culmination etwa 20 Grad 15 Min. hoch in S. Ueber ihr befand sich in einem Abstande von 22 bis 23 Graden ein Halbkreis 1 4 2, breiter als der Durchmesser der Sonne, etwa einen Grad breit, an der inneren, der Sonne zugekehrten Seite schwach roth, auswendig kaum merklich blaugrün gefärbt, der seinen

Digitized by Google

Mittelpunkt im Centrum der Sonne hatte. Mit ihm concentrisch, in einem Abstande von 22 bis 23 Graden, also etwa 45 Grad von der Sonne entfernt, stand ein zweiter Halbkreis 3 6 5, der eine gleiche Breite und Färbung wie der erste hatte.

Das Zenith *Z* war in einem Abstande von 22 bis 23 Grad mit einem weifsen, dem Horizonte *HH'H"*H"' parallelen Ringe *ACB* umgeben, dessen Breite etwa einen Grad betragen mochte. Mit diesem concentrisch, in einem Abstande von 22 bis 23 Grad, also 45 bis 46 Grad vom Zenith, stand ein zweiter, unvollständiger, etwa einen Halbkreis bildender Ring 3 4 5, von gleicher Breite und ebenfalls weifser Farbe.

In den Berührungs- und Durchschnittspunkten dieser vier Kreise, und aufserdem noch in 1 und 2 befanden sich die sechs Nebensonnen 1, 2, 3, 4, 5, 6, alle an der nach der wahren Sonne gerichteten Seite röthlich, an der von der Sonne abgekehrten Seite bläulichgrün gefärbt, von nicht vollkommen kreisrunder, sondern nach der Richtung der die Sonne umgebenden Kreise länglich verzogener, elliptischer Gestalt. Am lebhaftesten und gröfsten war die der wahren Sonne zunächst liegende nördliche Nebensonne 4, weniger lebhaft, aber doch noch schön glänzend, die entferntere nördliche 6, schwächer erschienen die beiden westlichen 2 und 5, am mattesten, und bisweilen während der Stunde von 12 bis 1 sogar entschwindend, die beiden östlichen 1 und 3. Die Zeichnung ist nämlich so entworfen, wie die Erscheinung sich an der *hohlen* Himmelskugel zeigte; *H* bedeutet das südliche, *H'* das östliche, *H"* das nördliche und *H"'* das westliche Azimuth.

Bis nach 11 Uhr zeigte sich das Phänomen wie es gezeichnet und beschrieben ist, nur dafs, wie gesagt, manchmal eine der östlichen Nebensonnen 1 oder 3 erlosch. Um zwei Uhr sah man nur noch die beiden Nebensonnen 1 und 2, von den übrigen und den Kreisen

Digitized by Google

war nichts mehr zu bemerken. Mit matterem Glanze erhielten sich diese beiden Nebensonnen 1 und 2 noch bis gegen Sonnenuntergang um 4 Uhr, wo dann zuerst die östliche, zuletzt die westliche erlosch.

Auch in unserer Nachbarschaft, im Herzogthum Nassau, ist die Erscheinung beobachtet worden.

Ausgezeichnete Meteore waren in diesem Monat noch zwei *Lichtsäulen* über der Sonne bei Sonnenuntergang, von denen die eine am 9., die andere am 20. beobachtet wurde. Der Monat war übrigens ausgezeichnet kalt; das Minimum der Temperatur desselben nämlich war am 16. 8^h Morgens $-20°,6$ R., und das Thermometer blieb volle 20 Tage, vom 17. bis 26. incl. immer unter dem Eispunkte.

XX. *Nordlicht, gesehen am* 12. *Nov.* 1838 *zu Eutin; vom Oberlehrer J. Gerhardt.*

(Aus einem Schreiben an Hrn. Prof. Encke.)

— Bei dem Herannahen der November-Epoche war ich nicht wenig erfreut, als ein überaus heiterer Tag eine eben so heitere Nacht versprach. Meine Erwartung wurde nicht getäuscht; die Sterne glänzten des Abends am 12. Nov. in herrlicher Pracht. Ich ging um 7 Uhr in's Freie, zählte bis 9 Uhr ungefähr 10 Sternschnuppen in der Nähe der Plejaden nach dem grofsen Bären zu. Um diese Zeit kamen die Primaner der hiesigen Schule, um mit mir die Nacht gemeinschaftlich zu durchwachen; wir postirten uns auf dem platten Dache des Schulhauses, wo man so ziemlich einen freien Horizont hat. Bis gegen

Digitized by Google

Mitternacht fielen die Sternschnuppen sehr einzeln, aber immer in dieser Gegend; zwischen 12 und 1 Uhr aber wurden in einer Viertelstunde 12 sehr grofse Sternschnuppen gezählt, eine mit vorzüglich glänzendem Lichte. Nach dieser Zeit fielen sie wiederum sehr einzeln bis gegen 3 Uhr Morgens. Im Ganzen wurden an 60 Sternschnuppen an der oben genannten Stelle gesehen.

Eben im Begriff zwischen 3 und 4 Uhr Morgens nach Hause zu gehen, wurden wir noch durch eine merkwürdige Erscheinung überrascht. Ein wenig erhoben über den äufsersten Rand des nördlichen Horizontes zog sich eine Wolke von geringer Breite von O. nach W. hin, die einzige am ganzen Himmel während dieser Nacht; an der Stelle, wo dieselbe den nördlichen Bogen der Milchstrafse durchschnitt, bemerkte ich um 3 Uhr Morgens einen lichten Schein, als ob hinter der Wolke der Mond aufgehen wollte. Allmälig verbreitete sich am oberen Rande der Wolke ein blafsröthliches Licht, und in einem Moment, ehe wir uns besinnen konnten, schossen blafsröthliche Strahlen hinter der Wolke hervor, und bildeten sich nach und nach zu einem Nordlicht von geringer Breite aus. An ihrem höchsten Theile, ungefähr 30° über dem Horizont, entstand nach und nach eine ganz unregelmäfsige, wolkenartige Masse vom intensivsten Roth; so zog die Erscheinung unverändert, durchaus ruhig nach Osten und verschwand zuletzt hinter der Wolke, die nach Osten zu etwas breiter geworden war. Aber noch war ein Theil des Nordlichts zu sehen, als zu unserem grofsen Erstaunen im Nordwest, wenigstens um 10° westlich von der Stelle, wo das Nordlicht entstand, neue blafsrothe, oben weifsliche Strahlen emporschossen, und sich mit grofser Schnelligkeit zu einem zweiten Nordlicht von gröfserer Breite und Höhe ausbildeten. Die Erscheinung folgte derselben Bahn, zog sich langsam von West nach Ost über der Wolke hin und verschwand an derselben Stelle. Eine Krone war in beiden nicht ausgebildet;

Digitized by Google

an dem höchsten Theile war in beiden ein intensiv karminrother Flecken wie hingewischt, der sich immer erst bildete, nachdem die Strahlen schon eine Zeit lang über dem Horizonte sichtbar waren. Zwischen beiden war durchaus keine Verbindung bemerkbar, das erste war beinahe ganz verschwunden, als das zweite hervorbrach. Ich weifs nicht, ob schon einmal ein solches Phänomen beobachtet worden ist. Am folgenden Tage war trübes Wetter, und meine Erwartung, das Nordlicht in der folgenden Nacht wiederholt zu sehen, scheiterte am bedeckten Himmel; nur zwischen 11 und 12 Uhr wurde der Himmel heiter, und die Sternschnuppen fielen an derselben Stelle des Himmels verhältnifsmäfsig zahlreicher, als in der vergangenen Nacht; denn es wurden in dieser kurzen Zeit an 20 gezählt.

XXI. *Ueber den täglichen Gang der Temperatur zu Mühlhausen in Thüringen; vom Apotheker N. Graeger.*

So interessant und wünschenswerth es auch ist, recht viele Untersuchungen unter allen Verhältnissen über den täglichen Gang der Wärme zu besitzen, so ist doch bis jetzt für diese Art von Untersuchungen wenig geschehen, und die von Padua und Leith bilden die einzige Grundlage, nach welcher wir diese Erscheinungen beurtheilen gelernt haben [1]). Wie sich dieselben im Innern von Ländermassen auf Höhen und Hochebenen, in Thälern und Ebenen darstellen, darüber sind wir noch fast ganz

1) In den letzten Jahren haben wir indefs dergleichen Beobachtungen auch von Salz-Ufeln, Plymouth, von Nowaja-Semlja und Boothia erhalten. Siehe Annalen, Bd. XXXXII S. 630 und Bd. XXXXIII S. 336 und 357. *P.*

Digitized by Google

in Ungewifsheit, und was wir darüber zu wissen glauben, sind theoretische Speculationen, welche durch die Erfahrung erst bestätigt werden müssen. Indem ich hiermit meine Thermometer-Beobachtungen veröffentliche, habe ich hierzu nur einen Beitrag liefern wollen. Ueber das Verdienst, sie gemacht zu haben, täusche ich mich keinesweges; es ist nur gering, denn ein Jeder kann derartige Beobachtungen machen, welcher diesem Gegenstande seine Aufmerksamkeit und seine Zeit widmen will.

Die Beobachtungen (siehe die Tafeln am Schlusse dieses Aufsatzes) umfassen 13 Monate, und gehen vom 1. März 1837 bis 1. April 1838; sie sind stündlich angestellt: im Sommer von 4 Uhr Morgens bis 11 Uhr Abends; im Winter von 6 Uhr Morgens bis 11 Uhr Abends. Die Zwischenstunden vom März und April von 1837 sind arithmetisch interpolirt; für die folgenden Monate habe ich die graphische Interpolation gewählt, die mir bei Polarcoordinaten, wie hier, bei weitem naturgemäfser erschien. Die Messungen wurden mit drei, unter sich sehr gut correspondirenden Thermometern nach der hunderttheiligen Scale gemacht. Sie sind in 0,1 getheilt, und erlauben recht gut die Schätzung von 0,02. Von den beiden festen Thermometern hing das eine nach Norden, 4″ von einem Fenster abstehend, ganz frei, das andere direct gegen Süden, eben so wie das N. Thermometer. Letzteres gebrauchte ich, um den Einflufs der directen Sonnenstrahlen, welche in den Sommermonaten von 5 bis 7 Uhr, und an gleichnamigen Stunden Abends das N. Thermometer treffen, zu entfernen. Es wurden nämlich zu Zeiten, wo beide Thermometer im Schatten hingen, die Temperaturen angemerkt, und die Werthe der Südseite nach dem Unterschiede der Localität in die Morgen- und Abendstunden von 5 — 9 Uhr eingereiht. Das dritte Thermometer diente zu gleichzeitiger Vergleichung beider Thermometer im Schatten.

Diese Einzelnheiten habe ich geglaubt angeben zu

Digitized by Google

müssen, um beurtheilen zu können, welches Vertrauen diese Beobachtungen verdienen.

Mühlhausen liegt unter 45° 15′ N.Br. und nach meinen Messungen 645′ P. über dem Meere (Fr. Hoffmann giebt 724′, was sicher viel zu hoch ist).

Ich enthalte mich aller Vergleiche und Schlüsse, da diese sich ein Jeder aus den mitgetheilten Thatsachen selbst bilden wird, und erlaube mir nur noch über den Eintritt der mittleren Temperatur am Morgen Folgendes anzumerken. Aus meinen Beobachtungeu habe ich diese Stunden aufgesucht, und Folgendes sind die erhaltenen Werthe:

Januar	$9^h,35$	Juli	$8^h,00$
Februar	9 ,34	August	8 ,68
März	8 ,83	September	8 ,73
April	8 ,58	October	8 ,83
Mai	8 ,19	November	8 ,41
Juni	8 ,08	December	9 ,04.

Man sieht sogleich, dafs dieselbe vom Januar bis zum Juli allmälig früher eintritt, von hieraus aber entfernt sie sich wieder eben so regelmäfsig. Es scheint dieses Verhalten von der Höhe der Sonne abhängig zu seyn. Wollte man aber bei einer Berechnung des Eintritts der mittleren Temperatur jene zu Grunde legen, so würde man zu sehr verwickelten Formeln gelangen; auch habe ich mich daher bei Berechnung derselben empirischen Formel bedient, wie sie Kämtz und Hällström zur Berechnung der Temperatur gebraucht haben, nämlich:

$$H_m = a + a' \sin(m\,30^\circ + x) + b \sin(m\,60^\circ + y),$$

worin H_m die Stunde des Eintritts der mittleren Temperatur des $m$ten Monats, den Januar $=0$ gezählt, a dieselbe Gröfse vom ganzen Jahre, a', b, x und y constante Gröfsen sind, die aus den beobachteten Werthen gefunden worden. Diese Constanten habe ich aufgesucht, und man erhält in der Formel:

Digitized by Google

$$H_m = 8{,}675 + 0{,}4845 \sin(m30^\circ + 101^\circ\,37') + 0{,}1734 \sin(m60^\circ + 22^\circ\,46').$$

Die hienach berechneten Werthe sind:

		Unterschied			Unterschied
Januar	9,22	—0,13	Juli	8,26	+0,26
Februar	9,21	—0,13	August	8,48	—0,20
März	8,93	+0,10	September	8,62	—0,11
April	8,51	—0,07	October	8,71	—0,12
Mai	8,18	—0,01	November	8,82	+0,41
Juni	8,11	+0,03	December	9,03	—0,01

Die berechneten Werthe stimmen ziemlich gut, bis auf den November, mit den beobachteten, wenn man berücksichtigt, dafs nur einjährige Beobachtungen hierbei zu Gebote standen.

0 = Mittag. Mühlhausen. 1837 März bis 1838 April. — Centigrade.

Stunde.	Januar			Februar.			März.			April.			Mai.			Juni.		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.
0	— 8,30	8,26	+0,04	—3,52	3,46	+0,06	+1,86	1,96	+0,10	+7,82	7,89	+0,07	13,72	13,63	—0,09	19,94	20,03	+0,09
1	7,94	8,00	—0,06	3,05	3,01	+0,04	5,23	5,28	+0,05	8,30	8,36	+0,06	13,91	13,97	+0,06	20,50	20,62	+0,12
2	8,18	8,08	+0,10	3,04	3,01	+0,03	5,36	5,35	—0,01	8,61	8,54	—0,07	14,18	14,17	—0,01	21,10	20,96	—0,04
3	8,40	8,43	—0,03	3,37	3,40	—0,03	5,20	5,13	—0,07	8,45	8,42	—0,03	14,22	14,19	—0,03	20,98	20,95	—0,03
4	8,96	8,93	+0,03	3,96	4,04	—0,08	4,62	4,73	+0,11	7,94	7,85	—0,09	13,98	13,94	—0,04	20,52	20,51	—0,01
5	9,42	9,43	—0,04	4,74	4,72	+0,02	4,06	4,15	+0,09	7,30	7,30	0,00	13,35	13,32	—0,03	19,47	19,61	+0,14
6	9,73	9,73	0,00	5,31	5,31	0,00	3,51	3,53	+0,02	6,37	6,36	—0,01	12,54	12,57	+0,03	18,45	18,42	—0,03
7	9,92	9,93	—0,01	5,80	5,78	+0,02	3,00	2,98	—0,02	5,25	5,45	+0,20	11,56	11,62	+0,06	17,15	17,07	—0,08
8	10,20	10,20	0,00	6,23	6,15	+0,08	2,62	2,56	—0,06	4,82	4,75	—0,07	10,64	10,68	+0,04	15,73	15,73	0,00
9	10,43	10,32	+0,11	6,54	6,50	+0,04	2,26	2,20	—0,06	4,33	4,20	—0,13	9,88	9,85	—0,03	14,57	14,53	—0,04
10	10,50	10,44	+0,06	6,86	6,81	+0,05	1,96	1,96	0,00	3,85	3,75	—0,10	9,24	9,20	—0,04	13,56	13,59	+0,03
11	10,60	10,64	—0,04	7,01	7,10	—0,09	1,69	1,78	+0,09	3,45	3,43	—0,02	8,58	8,63	+0,05	12,78	12,76	—0,02
12	10,75	10,78	—0,03	7,46	7,34	+0,12	1,50	1,59	+0,09	2,88	2,88	0,00	8,02	8,11	+0,09	11,94	11,98	+0,04
13	10,85	10,87	—0,02	7,56	7,59	—0,03	1,31	1,39	+0,08	2,61	2,56	—0,05	7,51	7,58	+0,07	11,38	11,34	—0,04
14	10,91	10,92	—0,01	7,62	7,61	+0,01	1,16	1,16	0,00	2,10	2,12	+0,02	7,04	7,08	+0,04	10,87	10,83	—0,04
15	10,93	10,94	—0,01	7,69	7,65	+0,04	1,03	0,93	—0,10	1,78	1,86	+0,08	6,80	6,76	—0,04	10,48	10,59	+0,11
16	11,03	11,00	+0,03	7,73	7,74	—0,01	0,90	0,76	—0,14	1,40	1,44	+0,04	6,75	6,75	0,00	10,87	10,82	+0,05
17	11,05	11,05	—0,00	7,75	7,83	—0,08	0,82	0,74	—0,08	1,50	1,60	+0,10	7,18	7,24	+0,06	11,60	11,54	—0,06
18	11,07	11,12	0,05	7,74	7,86	—0,12	0,78	0,93	+0,15	2,07	2,05	—0,02	8,01	8,01	0,00	12,68	12,68	0,00
19	11,09	11,05	—0,04	7,70	7,69	+0,01	1,18	1,37	+0,19	3,14	3,10	—0,04	9,14	9,14	0,00	14,09	14,14	+0,05
20	10,96	10,76	+0,20	7,35	7,21	+0,14	2,02	2,07	+0,05	4,24	4,13	—0,11	10,36	10,38	+0,02	15,61	15,65	+0,04
21	10,05	10,24	—0,19	6,40	6,40	0,00	2,86	2,78	—0,08	5,23	5,33	+0,10	11,62	11,52	—0,10	17,10	17,06	—0,04
22	9,56	9,50	+0,06	5,20	5,36	—0,16	3,70	3,63	—0,07	6,33	6,31	—0,02	12,50	12,46	—0,04	18,25	18,26	+0,01
23	8,79	8,82	—0,03	4,28	4,30	—0,02	4,46	4,38	—0,08	7,22	7,32	+0,10	13,20	13,15	—0,05	19,36	19,25	—0,11
Mittel	— 9,98			—5,99			+2,76			+4,86			10,58			15,79		

Die mit 1 bezeichnete Spalte enthält die beobachteten, die 2te die berechnete Temp., die 3te giebt die Differenzen od. Beobachtungsfehler.

0 = Mittag.

Stunde.	Juli. 1.	2.	3.	August. 1.	2.	3.	September. 1.	2.	3.	October. 1.	2.	3.	November. 1.	2.	3.	December. 1.	2.	3.
0	19,91	19,81	−0,10	21,68	21,69	+0,01	16,01	16,12	+0,11	12,39	12,46	+0,07	5,64	5,72	+0,08	2,74	2,74	0,00
1	20,28	20,22	−0,06	22,13	22,19	+0,06	16,56	16,60	+0,04	12,81	12,82	+0,01	5,69	5,71	+0,02	2,88	2,86	−0,02
2	20,49	20,41	−0,08	22,50	22,41	−0,09	16,67	16,63	−0,04	13,00	13,04	+0,04	5,54	5,47	−0,07	2,79	2,80	+0,01
3	20,47	20,34	−0,17	22,33	22,32	−0,01	16,35	16,24	−0,11	12,54	12,40	−0,14	5,23	5,19	−0,04	2,44	2,43	−0,01
4	20,00	19,96	−0,04	21,97	21,92	−0,05	15,59	15,51	−0,08	11,58	11,66	+0,08	4,87	4,85	−0,02	2,03	2,05	+0,02
5	19,23	19,29	+0,06	21,19	21,22	+0,03	14,58	14,56	−0,02	10,71	10,81	+0,10	4,51	4,54	+0,03	1,71	1,71	0,00
6	18,34	18,34	0,00	20,24	20,28	+0,04	13,41	13,52	+0,11	9,95	10,02	+0,07	4,34	4,33	−0,01	1,46	1,44	−0,02
7	17,21	17,20	−0,01	19,11	19,20	+0,09	12,38	12,50	+0,12	9,42	9,34	−0,08	4,20	4,28	+0,08	1,29	1,27	−0,02
8	16,16	16,10	−0,06	18,14	18,14	0,00	11,65	11,57	−0,08	8,88	8,82	−0,06	4,07	4,08	+0,01	1,06	1,10	+0,04
9	15,15	15,13	−0,02	17,22	17,19	−0,03	11,00	10,96	−0,04	8,44	8,43	−0,01	4,01	4,03	+0,02	0,98	1,02	+0,04
10	14,39	14,32	−0,07	16,49	16,53	+0,04	10,52	10,51	−0,01	8,16	8,16	0,00	3,94	3,94	0,00	0,88	0,92	+0,04
11	13,66	13,63	−0,03	15,90	15,85	−0,05	10,28	10,23	−0,05	7,85	7,92	+0,07	3,87	3,89	+0,02	0,80	0,83	+0,03
12	12,03	12,03	0,00	15,38	15,38	0,00	9,98	10,01	+0,03	7,72	7,72	0,00	3,86	3,83	−0,03	0,75	0,75	0,00
13	12,53	12,50	−0,03	14,95	14,97	+0,02	9,62	9,76	+0,14	7,46	7,56	+0,10	3,77	3,77	0,00	0,70	0,70	0,00
14	12,12	12,02	−0,10	14,58	14,58	0,00	9,36	9,45	+0,09	7,24	7,24	0,00	3,67	3,70	+0,03	0,68	0,68	0,00
15	11,77	11,77	0,00	14,32	14,26	−0,06	9,13	8,09	−0,04	7,04	6,99	−0,05	3,61	3,61	0,00	0,66	0,67	+0,01
16	11,94	11,87	−0,07	14,08	14,15	+0,07	8,94	8,82	−0,12	6,88	6,81	−0,07	3,56	3,54	−0,02	0,61	0,65	+0,01
17	12,45	12,39	−0,06	14,37	14,35	−0,02	8,84	8,79	−0,05	6,75	6,74	−0,01	3,55	3,51	−0,04	0,63	0,59	−0,04
18	13,33	13,37	+0,04	14,90	14,94	+0,04	9,10	9,13	+0,03	6,76	6,89	+0,13	3,58	3,57	−0,01	0,62	0,58	−0,04
19	14,68	14,64	−0,04	15,88	15,92	+0,04	9,68	10,91	+0,23	7,41	7,43	+0,02	3,71	3,79	+0,08	0,62	0,68	+0,06
20	16,13	16,03	−0,10	17,11	17,01	−0,10	11,06	11,11	+0,05	8,31	8,25	−0,06	4,18	4,16	−0,02	0,89	0,85	−0,04
21	17,44	17,35	−0,09	18,64	18,53	−0,11	12,67	12,52	−0,15	9,48	9,34	−0,14	4,69	4,63	−0,06	1,40	1,38	−0,02
22	18,41	18,42	+0,01	19,82	19,81	−0,01	14,13	13,95	−0,18	10,53	10,54	+0,01	5,17	5,13	−0,04	2,07	2,09	+0,02
23	19,25	19,22	−0,03	20,85	20,88	+0,03	15,19	15,22	+0,03	11,59	11,65	+0,06	5,50	5,51	+0,01	2,39	2,38	−0,01
Mittel	16,14			18,08			12,20			9,30			4,36			1,42		

Digitized by Google

Formeln nach denen die Temperaturen berechnet sind.

(Die Skale ist die hunderttheilige. — $t\varepsilon_n$ bedeutet den wahrscheinlichen Fehler.)

Januar.

$$t_n = -9{,}985 + 1{,}3316\,sin(n\,15^\circ + 54^\circ\,13') + 0{,}5511\,sin(n\,30^\circ + 57^\circ\,45') + 0{,}1963\,sin(n\,45^\circ + 61^\circ\,40')$$
$$(t\varepsilon_n) = 0{,}0485.$$

Februar.

$$t_n = -5{,}99 + 2{,}2140\,sin(n\,15^\circ + 51^\circ\,45') + 0{,}7471\,sin(n\,30^\circ + 52^\circ\,33') + 0{,}2294\,sin(n\,45^\circ + 65^\circ\,44')$$
$$(t\varepsilon_n) = 0{,}0456.$$

März.

$$t_n = +2{,}76 + 2{,}122\,sin(n\,15^\circ + 54^\circ\,21') + 0{,}582\,sin(n\,30^\circ + 63^\circ) + 0{,}065\,sin(n\,45^\circ + 228^\circ\,34')$$
$$(t\varepsilon_n) = 0{,}0593.$$

April.

$$t_n = 4{,}86 + 3{,}3272\,sin(n\,15^\circ + 51^\circ\,43') + 0{,}6116\,sin(n\,30^\circ + 76^\circ\,36') + 0{,}1816\,sin(n\,45^\circ + 262^\circ\,20')$$
$$(t\varepsilon^n) = 0{,}0533.$$

Mai.

$$t_n = 10{,}582 + 3{,}6851\,sin(n\,15^\circ + 54^\circ\,10') + 0{,}3058\,sin(n\,30^\circ + 110^\circ\,50') + 0{,}2574\,sin(45^\circ + 242^\circ\,11')$$
$$(t\varepsilon_n) = 0{,}0342.$$

Juni.

$$t_n = 15{,}791 + 5{,}1228\,sin(n\,15^\circ + 56^\circ\,53') + 0{,}2301\,sin(n\,30^\circ + 95^\circ\,3') + 0{,}2681\,sin(n\,45^\circ + 260^\circ\,36')$$
$$(t\varepsilon_n) = 0{,}0402.$$

Digitized by Google

Juli.

$$t_n = 16{,}14004 + 4{,}3130\,sin(n\,15^\circ + 56^\circ\,50') + 0{,}3132\,sin(n\,30^\circ + 106^\circ) + 0{,}2234\,sin(n\,45^\circ + 242^\circ)$$

$$(t\,\varepsilon_n) = 0{,}0394.$$

August.

$$t_n = 18{,}0755 + 4{,}1018\,sin(n\,15^\circ + 52^\circ 3') + 0{,}5100\,sin(n\,30^\circ + 65^\circ 8') + 0{,}1698\,sin(n\,45^\circ + 209^\circ 10')$$

$$(t\,\varepsilon^n) = 0{,}352.$$

September.

$$t_n = 12{,}198 + 3{,}7080\,sin(n\,15^\circ + 55^\circ\,45') + 0{,}9894\,sin(n\,30^\circ + 61^\circ\,58') + 0{,}1095\,sin(n\,45^\circ + 183^\circ\,27')$$

$$(t\,\varepsilon^n) = 0{,}0378.$$

October.

$$t_n = 9{,}288 + 2{,}7875\,sin(n\,15^\circ + 55^\circ\,50') + 0{,}9033\,sin(n\,30^\circ + 63^\circ\,38') + 0{,}0844\,sin(n\,45^\circ + 73^\circ\,42')$$

$$(t\,\varepsilon_n) = 0{,}0491.$$

November.

$$t_n = 4{,}3628 + 0{,}9312\,sin(n\,15^\circ + 67^\circ\,28') + 0{,}4133\,sin(n\,30^\circ + 84^\circ\,34') + 0{,}0847\,sin(n\,45^\circ + 105^\circ\,5')$$

December.

$$t_n = 1{,}4210 + 0{,}8990\,sin(n\,15^\circ + 61^\circ\,46') + 0{,}4035\,sin(n\,30^\circ + 64^\circ\,10') + 0{,}1329\,sin(n\,45^\circ + 75^\circ)$$

$$(t\,\varepsilon^n) = 0{,}0188.$$

Digitized by Google

Stunde.	Jahr 1.	2.	3.
0	10,88	10,87	−0,01
1	11,25	11,24	−0,01
2	11,37	11,29	−0,08
3	11,12	11,05	−0,07
4	10,58	10,57	−0,01
5	9,84	9,89	+0,05
6	9,22	9,23	+0,01
7	8,52	8,52	0,00
8	8,87	8,88	+0,01
9	7,39	7,35	−0,04
10	6,84	6,85	+0,01
11	6,45	6,44	−0,01
12	6,01	6,06	+0,05
13	5,70	5,72	+0,02
14	5,45	5,42	−0,03
15	5,25	5,21	−0,04
16	5,18	5,17	−0,01
17	5,33	5,38	+0,05
18	5,70	5,77	+0,07
19	6,41	6,45	+0,04
20	7,36	7,34	−0,02
21	8,41	8,35	−0,06
22	9,33	9,34	+0,01
23	10,25	10,22	−0,03
Mittel	+7,982C.		

Zur Berechnung der Temperatur für das ganze Jahr diente folgende Formel:

$$tn = 7{,}982 + 2{,}9640\ sin(n\,15^\circ + 54^\circ\,36') + 0{,}5090\ sin(n\,30^\circ + 72^\circ\,52')$$

mit dem wahrscheinlichen Fehler:

$$\varepsilon''(T_n) = 0{,}0260.$$

Ich habe hierbei schon das vierte Glied für überflüssig gehalten, indem sein Einfluſs höchst unbedeutend ist, und nur beim gröfsten Sinus ±0,016 beträgt. Es ist nämlich $0{,}017\ sin(n\,45^\circ + 211^\circ\,15')$.

Anmerkung. Die mittleren Temperaturen für das Jahr sind nicht aus den zuvor angegebenen 12 Monaten berechnet, sondern für den Januar und Februar sind die des Jahres 1837 genommen.

Digitized by Google

XXII. *Warme Höhle bei Montpellier.*

Diese vor wenigen Jahren von Hrn. Montels auf seinen Ländereien entdeckte Höhle liegt eine Viertelmeile nordwestlich von Montpellier, und hat durch ihre beträchtliche Wärme die Aufmerksamkeit in dortiger Gegend auf sich gezogen. Hr. Marcel de Serres besuchte sie zu verschiedenen Zeiten. Das erste Mal geschah es im Mai 1837 bei einer Temperatur der Atmosphäre von +14° C.; am tiefsten Punkt der sehr steil hinabgehenden Höhle, 34 Meter in senkrechter Tiefe unter der Erdoberfläche, zeigte das Thermometer damals 21°,5 bis 21°,6 C. Im Juli desselben Jahres untersuchte er sie abermals. Im Freien war die Lufttemperatur 31° C., im Tiefsten der Höhle wiederum 21°,5 bis 21°,6, und zwar nicht blofs in der Luft, sondern auch in dem Schlamm, der den Boden der Höhle bedeckte. Die Wärme dieser Höhle rührt daher nicht von zufälligen Ursachen her; sie übertrifft die mittlere Temperatur von Montpellier (+17° C.) auch zu sehr (um 4°,5 bis 4°,6 C.), als dafs sie von regelmäfsiger Zunahme der Erdtemperatur nach dem Inneren abzuleiten wäre. Sie mufs daher einen gleichen Grund haben wie die der heifsen Quellen. Bestätigt wird diefs dadurch, dafs etwa 400 Meter von der Höhle entfernt, aus einer Spalte in demselben Kalkgestein Wasserdämpfe hervordringen, welche im Maimonat, bei 10° bis 12° Lufttemperatur, +23° C. zeigten, so wie denn auch eine benachbarte Quelle eine Temperatur von 21° bis 22° C. hat. (*Bibl. univers. N. Ser. T. X p.* 387.) — Ganz neuerlich hat Hr. M. de Serres mittelst eingebohrter Löcher die Temperatur des Gesteins der Höhle zu bestimmen gesucht. In einem dieser Löcher zeigte das Thermometer 22°,55, in

dem andern 21°,75 C. Die Thatsache der hohen Temperatur des Felsens unterliegt daher keinem Zweifel. (*C. R. T. VIII p.* 132.)

XXIII. *Notiz in Betreff der thermischen Wirkung elektrischer Ströme.*

In dem lehrreichen Aufsatz des Hrn. Prof. Vorsselman de Heer, S. 519 dieses Hefts, wird der Satz aufgestellt, dafs, wenn ein Volta'scher Strom von der Intensität I einen Draht durchläuft, in dem Stück dieses Drahts, dessen Länge l, Leitungsfähigkeit c und Querschnitt s ist, eine *Wärmemenge* proportional $I\frac{l}{cs}$ frei wird. Der Beweis dieses Satzes wird einer späteren Abhandlung vorbehalten.

Es ist dabei unsererseits zu bemerken versäumt worden, dafs dieser Satz eine unmittelbare Folge der allgemeinen Formel ist, welche Hr. Dr. Riefs vor längerer Zeit (Annalen, Bd. XXXXV S. 23) für die in einem Bogen aus heterogenen Metallen durch elektrische Entladungen erregte Wärmemenge gegeben und mit zahlreichen Messungen belegt hat, nämlich der Formel:

$$W = \frac{a x l}{r^2}\left(\frac{1}{1+\frac{b x \lambda}{\varrho^2}}\right)\frac{q^2}{s}.$$

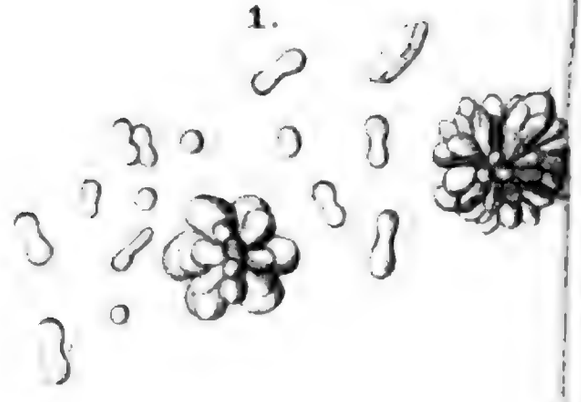
Sie schliefst den ersteren Fall ein, da x proportional $\frac{1}{c}$ und r^2 proportional s, auch der zweite und dritte Factor constant genommen sind. — Ueberdiefs hat Hr. Dr. R. schon in einem früheren Aufsatz (Ann. Bd. XXXXIII S. 62), wo nur von homogenen Drähten die Rede ist, gezeigt, dafs die durch elektrische Entladungen erregte Wärmemenge proportional ist direct der Länge und umgekehrt dem Querschnitt. *P.*

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

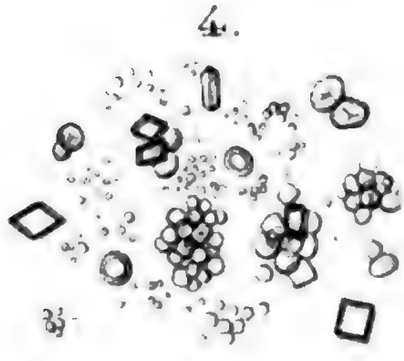
Fig. 1
Fig. 2
Fig. 3
Fig. 4
Fig. 5
Fig. 6
Fig. 7
Fig. 8
Fig. 9
Fig. 10

174 c

1.

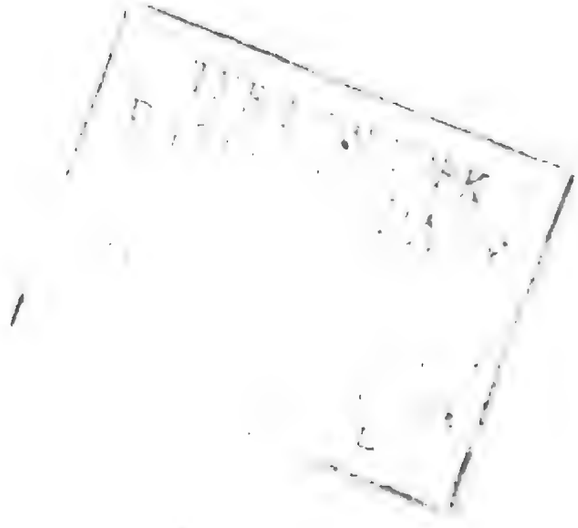


4.

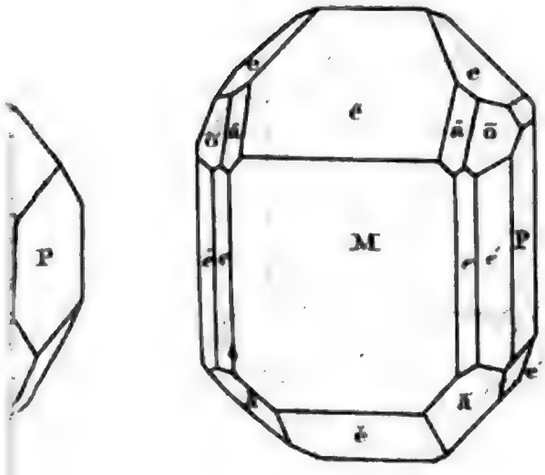


7.

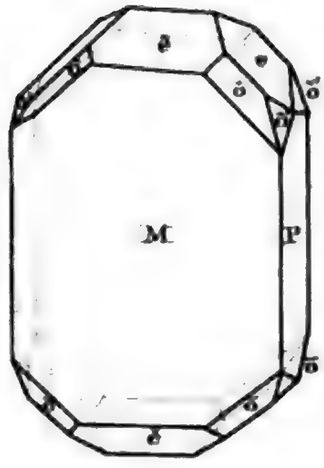
C. F. Schmidt del.



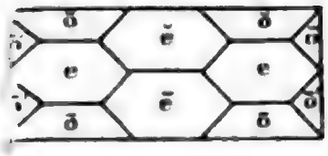
6. a.



7. a.

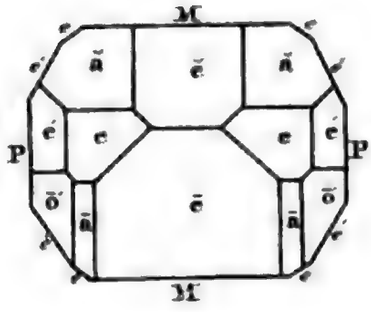


7. b.



3.

6. b.



4.

Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 46. St. 4.

C. Guiaud sc

R
L

N1

Digitized by Google

Digitized by Google

MAY 12 1938

Digitized by Google